



# Étude de nouvelles voies de dépôt du matériau d'électrode positive LiCoO<sub>2</sub> pour la réalisation de micro-accumulateurs 3D à haute capacité surfacique

Hélène Porthault

## ► To cite this version:

Hélène Porthault. Étude de nouvelles voies de dépôt du matériau d'électrode positive LiCoO<sub>2</sub> pour la réalisation de micro-accumulateurs 3D à haute capacité surfacique. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112185 . tel-00658071

**HAL Id: tel-00658071**

**<https://theses.hal.science/tel-00658071>**

Submitted on 9 Jan 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre: |\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS SUD XI**

Spécialité : **Chimie et Science des Matériaux**

Présentée par

**Hélène PORTHAULT**

---

**Étude de nouvelles voies de dépôt du matériau  
d'électrode positive  $\text{LiCoO}_2$  pour  
la réalisation de micro-accumulateurs 3D  
à haute capacité surfacique**

---

Thèse dirigée par **Sylvain FRANGER** et  
Co-encadrée par **Frédéric Le CRAS**

Thèse soutenue publiquement le **26 Septembre 2011**,  
devant le jury composé de :

**M. Philippe BARBOUX**

Professeur, Chimie Paris Tech, Rapporteur

**Mlle Brigitte PECQUENARD**

Maitre de conférences, ICMCB Bordeaux 1, Rapporteur

**M. Pierre MILLET**

Professeur, Université de Paris Sud XI

**M. Jesus SANTOS PENA**

Professeur, Universidad de Cordoba

**M. Frédéric Le CRAS**

Ingénieur, CEA Grenoble, Co-Encadrant

**M. Sylvain FRANGER**

Maitre de conférences, ICMMO Paris Sud XI, Directeur de thèse

---

---

*" C'est parce que la vitesse de la lumière est supérieure à celle des mots  
Que bien des gens ont l'air brillants avant d'avoir l'air idiots"*

*Proverbe Populaire*



---

---

## - Table des Matières -

<b>Définition des constantes .....</b>	<b>11</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>13</b>
<b>Généralités, étude bibliographique .....</b>	<b>17</b>
1. Généralités sur les accumulateurs électrochimiques .....	19
1.1. Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium .....	19
1.2. Grandeurs caractéristiques .....	20
1.2.1. Potentiel .....	20
1.2.2. Énergie .....	20
1.2.3. Puissance .....	21
1.2.4. Capacité .....	21
2. Micro-accumulateurs au lithium .....	22
2.1. Description du dispositif & Spécificités .....	22
2.2. Applications .....	24
2.3. Architectures 3D .....	26
2.4. Matériaux développés pour les micro-accumulateurs .....	33
2.4.1. Substrat .....	33
2.4.2. Électrode négative .....	36
2.4.3. Électrolyte solide .....	38
2.4.4. Électrode positive .....	39
3. $\text{LiCoO}_2$ , matériau d'électrode positive .....	42
3.1. Présentation structurale du $\text{LiCoO}_2$ .....	42
3.2. Propriétés électrochimiques du $\text{LiCoO}_2$ .....	44
3.3. Méthodes de synthèse du $\text{LiCoO}_2$ .....	49
3.3.1. Synthèse du $\text{LiCoO}_2$ sous forme de poudre .....	49
3.3.1.1. Synthèse par voie solide .....	49
3.3.1.2. Synthèse par voie chimique .....	49
3.3.1.2.1. Synthèse sol-gel .....	49
3.3.1.2.2. Synthèse hydrothermale .....	52
3.3.2. Synthèse du $\text{LiCoO}_2$ sous forme de films minces .....	53
3.3.2.1. Élaboration par dépôt sous vide .....	53
3.3.2.2. Élaboration par voie humide .....	54
3.3.2.2.1. Élaboration de films minces par voie sol-gel .....	54
3.3.2.2.2. Élaboration de films minces par électrodépôt en conditions hydrothermales .....	57
4. Conclusions : Intérêts des synthèses par voie chimique et électrochimique .....	62
Bibliographie .....	64
<b>Partie A : Synthèse de films minces de <math>\text{LiCoO}_2</math> par voie sol-gel .....</b>	<b>77</b>
1. Étude du matériau synthétisé par voie sol-gel sous forme de poudre .....	79
1.1. Formulation du gel .....	79
1.1.1. Choix des précurseurs et description des conditions de synthèse .....	79
1.1.2. Formation du gel .....	81
1.1.2.1. Étude du mécanisme réactionnel .....	81
1.1.2.2. Optimisation des conditions opératoires .....	81
1.1.2.2.1. Évolution du gel lors du chauffage .....	81

1.1.2.2.2. Décomposition du gel lors du traitement thermique.....	84
1.2. Optimisation de la synthèse du matériau $\text{LiCoO}_2$ .....	86
1.2.1. Influence de la variation du taux $\text{Li/Co}$ .....	86
1.2.2. Influence de la quantité d'agent chélatant par rapport aux ions métalliques .....	87
1.2.3. Influence de la température de recuit .....	91
1.2.3.1. Propriétés morphologiques et structurales.....	91
1.2.3.2. Performances électrochimiques.....	97
1.3. Étude annexe : Propriétés de la phase $\text{LiCoO}_2$ $Fd3m$ .....	102
2. Élaboration de films minces de $\text{LiCoO}_2$ par voie sol-gel.....	107
2.1. Présentation de la méthode de dépôt utilisée.....	107
2.2. Étude préliminaire : choix du substrat .....	107
2.2.1. Propriétés du substrat.....	107
2.2.2. Optimisation du substrat.....	107
2.3. Étude des propriétés d'étalement du gel .....	113
2.3.1. Influence du solvant.....	113
2.3.1.1. Étude de la viscosité du gel .....	113
2.3.1.2. Évaluation de l'affinité gel/substrat : mesure d'angle de goutte .....	115
2.3.1.3. Dépôts de films minces réalisés par étalement.....	116
2.3.2. Amélioration de la mouillabilité : étude d'un traitement de surface.....	118
2.4. Augmentation de la densité du dépôt.....	119
2.4.1. Utilisation d'un sel fondu .....	119
2.4.2. Méthode de dépôt multicouches.....	120
2.5. Dépôt sur substrat texturé 3D.....	121
3. Réalisation de micro-accumulateurs tout solide intégrant un dépôt $\text{LiCoO}_2$ élaboré par voie sol-gel.....	123
3.1. Description du dispositif tout solide réalisé .....	123
3.2. Réalisation des micro-accumulateurs tout solide .....	123
4. Conclusions sur la synthèse de films minces élaborés par voie sol-gel.....	125
Bibliographie.....	127

## Partie B : Synthèse de films minces de $\text{LiCoO}_2$ par électrodépôt en conditions hydrothermales .....

1. Généralités sur l'électrodépôt en conditions hydrothermales .....	133
1.1. Grandeurs caractéristiques .....	133
1.1.1. Activité chimique et coefficient d'activité chimique.....	133
1.1.2. Force ionique du milieu.....	134
1.1.3. Rayon d'atmosphère ionique $r_D$ .....	135
1.1.4. Potentiel : équation de Nernst.....	135
1.2. Généralités sur les conditions hydrothermales.....	135
1.2.1. Notion de pression de vapeur saturante : relation de Clapeyron .....	135
1.2.2. Estimation du volume de liquide vaporisé : approximation des gaz parfaits ....	136
2. Principe du dépôt de $\text{LiCoO}_2$ par électrodépôt en conditions hydrothermales .....	137
2.1. Étude du cobalt en solution aqueuse : diagramme potentiel-pH .....	137
2.1.1. Diagrammes potentiel-pH calculés à partir des données du diagramme de Pourbaix.....	137
2.1.2. Diagrammes potentiel-pH établis à partir des données actualisées .....	142
2.2. Mécanisme de formation du $\text{LiCoO}_2$ .....	143
2.3. Démonstration de l'intérêt des conditions hydrothermales .....	144
3. Synthèse de films minces de $\text{LiCoO}_2$ par électrodépôt en conditions hydrothermales ..	147

3.1. Description du montage.....	147
3.1.1. Description du montage et de l'enceinte sous pression.....	147
3.1.2. Mise en place des PID de thermorégulation.....	148
3.2. Description de la cellule de dépôt.....	150
3.2.1. Intérêt de la mise au point d'une cellule de dépôt.....	150
3.2.2. Description de la cellule conçue.....	150
3.3. Réalisation des films minces.....	151
3.3.1. Choix du substrat.....	151
3.3.2. Description des conditions initiales.....	151
3.3.3. Étude des paramètres de dépôt.....	153
3.3.3.1. Influence du procédé de rinçage du dépôt.....	153
3.3.3.2. Influence de l'état de surface du substrat.....	154
3.3.3.3. Influence du temps de dépôt.....	156
3.3.3.4. Influence de la densité de courant.....	158
3.3.3.5. Influence de la température.....	162
3.3.3.6. Influence de la concentration des précurseurs et du pH de la solution.....	167
3.3.3.7. Influence de la géométrie de la cellule (espacement anode/cathode).....	170
3.3.3.8. Conclusions sur les paramètres de dépôt.....	171
3.3.4. Application aux dépôts sur wafer de silicium.....	175
3.4. Dépôt sur substrat texturés.....	178
3.4.1. Substrat feuillard de titane.....	178
3.4.1.1. Texturation par gravure laser.....	178
3.4.1.2. Texturation par photolithogravure.....	179
3.4.2. Substrat wafer de silicium.....	180
4. Étude de micro-accumulateurs tout solide.....	182
4.1. Étude sur substrat plan.....	182
4.2. Étude sur substrat texturé.....	182
5. Conclusions sur la synthèse par électrodépôt en conditions hydrothermales.....	184
Bibliographie.....	186
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>189</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>193</b>
1. Diffraction des rayons X.....	195
2. Spectroscopies.....	197
2.1. Spectroscopie XPS.....	197
2.2. Spectroscopies de vibration.....	198
2.2.1. Principe.....	198
2.2.2. Spectroscopie Infrarouge.....	199
2.2.3. Spectroscopie Raman.....	200
3. Mesure d'angle de goutte.....	201
4. Mesure de viscosité : rhéomètre rotatif.....	202
Bibliographie.....	204



## - Définition des constantes -

Symbole	Définition	Valeur	Unité
c	célérité	$2,998.10^8$	$\text{m.s}^{-1}$
e	charge élémentaire	$1,602.10^{-19}$	C
$\epsilon_0$	constante diélectrique du vide	$8,855.10^{-12}$	$\text{F.m}^{-1}$
$\epsilon_r$	permittivité relative de l'eau à 25°C	78,54	/
F	constante de Faraday	96 485	$\text{C.mol}^{-1}$
$k_B$	constante de Boltzmann	$1,381.10^{-23}$	$\text{m}^2.\text{kg.s}^{-2}.\text{K}^{-1}$
$L_V$	chaleur latente de vaporisation de l'eau ( $P_{\text{atm}}$ , 100°C)	$2,257.10^6$	$\text{J.kg}^{-1}$
$N_A$	constante d'Avogadro	$6,022.10^{23}$	$\text{mol}^{-1}$
R	constante des gaz parfaits	8,314	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$



## - Introduction -

Depuis quelques décennies, l'électronique et les nouvelles technologies sont entrées dans notre quotidien. Téléphone, ordinateur, internet, nous utilisons tous, en permanence, des objets électroniques. Ce développement considérable à l'échelle mondiale des nouvelles technologies s'est transformé au fil des ans en une course à la performance et à la miniaturisation. Le téléphone portable en est un bon exemple (Figure 1). Alors qu'il n'existait pas encore à l'échelle commerciale au début des années 1980, il a connu depuis un essor considérable. Aujourd'hui, tout le monde, ou presque, en possède un puisque la téléphonie mobile affichait 5 milliards d'abonnés dans le monde en 2010.



Figure 1 : Évolution des téléphones portables en 20 ans.

L'un des points clés pour le développement des technologies portables est le stockage de l'énergie. Les appareils électroniques étant de plus en plus performants et intégrant de nouvelles fonctionnalités, ils consomment de plus en plus d'énergie tout en étant moins encombrants et plus légers. De nombreuses recherches sont donc menées sur l'élément le plus volumineux et le plus lourd de ces nouvelles technologies : l'accumulateur.

Pour beaucoup d'applications (source d'énergie de secours, implants auditifs, etc.), la source d'énergie autonome principalement utilisée aujourd'hui est encore la pile bouton. Cependant, elle est surdimensionnée en termes de taille et de densité de courant par rapport à l'utilisation qui en est faite. L'une des solutions les plus prometteuses pour palier ce problème est l'utilisation de micro-accumulateurs.

Développés depuis une vingtaine d'années, les micro-accumulateurs actuels, réalisés par dépôts successifs de couches minces, ne font qu'une dizaine de microns d'épaisseur. Ils sont composés d'un électrolyte solide ce qui évite tout risque de fuite contrairement aux accumulateurs classiques comportant un électrolyte liquide. Ils présentent aussi l'intérêt de pouvoir, à terme, être directement intégrés sur des circuits électroniques.

Ces caractéristiques particulières permettent aussi de concevoir de nouveaux objets tels que des cartes à puce sécurisées (par une source d'énergie embarquée), des implants médicaux autoalimentés, etc. Cependant, pour favoriser la conduction ionique et/ou électronique, les épaisseurs de matériaux actifs doivent rester relativement minces. Elles limitent donc la capacité des micro-accumulateurs actuels entre 50 et 200  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , ce qui est faible comparé à la demande en énergie de nombreux appareils électroniques.



Une voie prometteuse pour améliorer la capacité surfacique des micro-accumulateurs est la réalisation d'objets en trois dimensions. Le passage à une configuration 3D permettrait, en effet, d'atteindre des performances en termes de capacité et d'encombrement bien supérieures à celles obtenues avec une technologie planaire. Cependant, les technologies de dépôt actuelles, principalement les dépôts sous vide de type PVD (*Physical Vapour Deposition*), ne permettent pas de déposer de façon conforme des films minces sur de tels substrats texturés. De plus, ces techniques nécessitent une mise en œuvre contraignante (haute tension, vide poussé, etc.) et présentent des vitesses de dépôt relativement faibles ( $\sim 10 \text{ nm.min}^{-1}$ ).

L'objectif de ce travail de thèse a donc été de développer de nouvelles voies de dépôt pour la réalisation de films minces conforme sur des substrats texturés 3D. Nous nous sommes ici concentrés sur le développement de techniques de dépôt par voie chimique pour la réalisation de l'électrode positive de  $\text{LiCoO}_2$  pour micro-accumulateurs Li-ion. Ce manuscrit est divisé en trois chapitres.

Le premier chapitre est un état de l'art sur les micro-accumulateurs tout solide et sur le matériau d'électrode positive  $\text{LiCoO}_2$ . Il présente notamment, de façon détaillée, les spécificités de ces micro-accumulateurs ainsi que les principaux matériaux d'électrode positive, d'électrolyte solide et d'électrode négative développés en films minces. Les derniers travaux publiés dans la littérature sur les différentes architectures 3D y sont, entre autres, résumés. Une deuxième partie expose les propriétés structurales et électrochimiques remarquables du matériau  $\text{LiCoO}_2$ , tant sous forme de matériau massif que de films minces, expliquant ainsi notre choix de l'étudier dans ce travail. Enfin, deux voies de synthèse chimique de  $\text{LiCoO}_2$  sont présentées.

Le second chapitre présente la première synthèse étudiée : la voie sol-gel. Cette étude a été divisée en deux parties. Une première partie est axée sur l'optimisation des conditions de synthèse, notamment la formulation du sol et les paramètres de traitement thermique, à travers la synthèse de  $\text{LiCoO}_2$  sous forme de poudre. La deuxième partie présente la réalisation de films minces à l'aide d'un dépôt par étalement. Les dépôts ainsi réalisés ont ensuite été intégrés dans une cellule tout solide.

Le troisième chapitre rapporte les résultats obtenus avec la seconde voie de dépôt étudiée, plus atypique : l'électrodépôt en conditions hydrothermales. Une étude théorique des diagrammes potentiel-pH en température et aux fortes concentrations est tout d'abord décrite. L'optimisation des paramètres de dépôt sur un substrat titane et la conception d'une cellule de dépôt sont ensuite présentées. Ces résultats ont permis de transférer cette méthode de synthèse aux substrats de type wafer de silicium puis aux substrats texturés 3D. Enfin, comme pour la méthode précédente, un essai d'intégration des films minces réalisés dans une cellule tout solide est décrit.

---

---

## **- Généralités, étude bibliographique -**

### **Sommaire**

---

1. Généralités sur les accumulateurs électrochimiques.....	19
1.1. Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium .....	19
1.2. Grandeurs caractéristiques .....	20
2. Micro-accumulateurs au lithium .....	22
2.1. Description du dispositif & Spécificités .....	22
2.2. Applications.....	24
2.3. Architectures 3D .....	26
2.4. Matériaux développés pour les micro-accumulateurs .....	33
3. LiCoO <sub>2</sub> , matériau d'électrode positive.....	42
3.1. Présentation structurale du LiCoO <sub>2</sub> .....	42
3.2. Propriétés électrochimiques du LiCoO <sub>2</sub> .....	44
3.3. Méthodes de synthèse du LiCoO <sub>2</sub> .....	49
4. Conclusions : Intérêts des synthèses par voie chimique et électrochimique.....	62
Bibliographie.....	64

---



Dans ce chapitre seront présentés le principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium ainsi que ses principales grandeurs caractéristiques. Le cas des micro-accumulateurs sera quant à lui développé en détail dans une seconde partie et enfin, nous présenterons les propriétés du matériau d'électrode positive  $\text{LiCoO}_2$ .

## 1. Généralités sur les accumulateurs électrochimiques

Le principe d'un accumulateur électrochimique consiste à convertir une énergie électrique en une énergie chimique et réciproquement. Un accumulateur est classiquement composé de deux électrodes séparées par un électrolyte conducteur ionique.

### 1.1. Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium

Dans le cas des accumulateurs au lithium, l'électrode positive est constituée d'un matériau hôte capable d'insérer réversiblement du lithium. L'électrode négative, quant à elle, peut être constituée soit de lithium métallique, soit d'un matériau hôte, nous parlerons alors d'accumulateur Li-ion. Lors de la décharge, l'électrode négative (anode) est le siège d'une oxydation. Les ions lithium  $\text{Li}^+$  diffusent via l'électrolyte pour s'intercaler dans le matériau hôte de l'électrode positive (cathode) qui est le siège d'une réduction. Les électrons produits par cette réaction d'oxydation alimentent quant à eux le circuit extérieur via le collecteur de courant (Figure 1-1). Lors de la charge, les réactions inverses se produisent. Les électrons sont fournis par le circuit extérieur et participent à la réduction de l'électrode négative (dépôt de Li dans le cas d'une anode de Li métal ou insertion de  $\text{Li}^+$  dans le cas d'un matériau hôte). À l'électrode positive, les électrons sont associés à la désintercalation des ions  $\text{Li}^+$ . Les matériaux hôtes doivent donc être des conducteurs mixtes ioniques ( $\text{Li}^+$ ) et électroniques. L'électrolyte doit quant à lui être un très bon conducteur ionique pour favoriser la diffusion des ions lithium d'une électrode à l'autre et un isolant électronique afin de maximiser les rendements de réactions et limiter l'autodécharge de l'accumulateur.

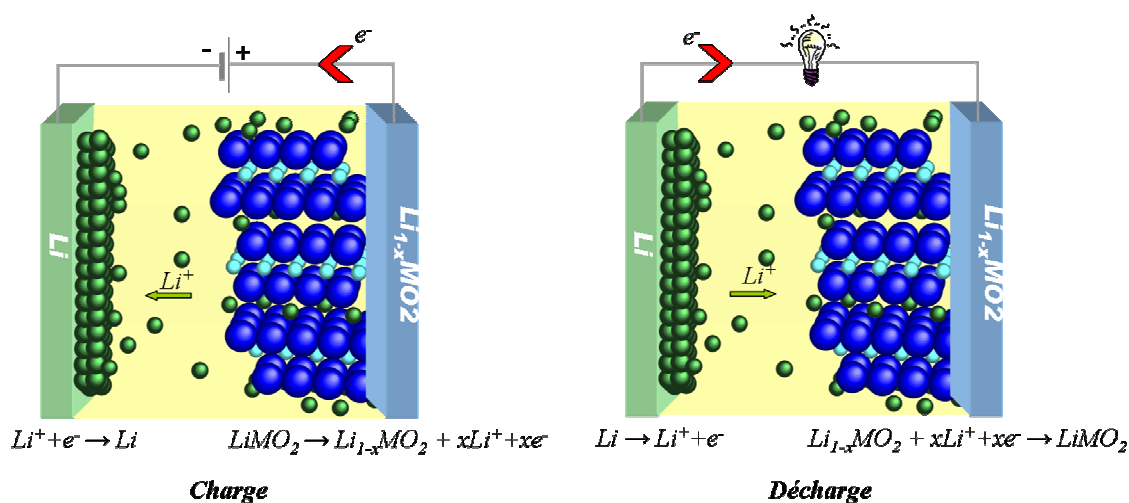


Figure 1-1 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur composé d'un matériau d'insertion de type oxyde lamellaire  $\text{LiMO}_2$  à l'électrode positive et d'une électrode négative lithium métallique.

## 1.2. Grandeurs caractéristiques

Les performances des accumulateurs concernent essentiellement quatre grandeurs : le potentiel, l'énergie, la puissance et la capacité. Afin de pouvoir facilement comparer les valeurs obtenues lors de différentes études, ces grandeurs sont généralement rapportées par unité de masse de matériau actif.

### 1.2.1. Potentiel

Le potentiel théorique d'un accumulateur, c'est-à-dire son potentiel en circuit ouvert (OCV, Open Circuit Voltage) dépend des propriétés thermodynamiques des matériaux d'électrodes. Cependant, le potentiel d'utilisation  $E_{accu}$  est en réalité toujours inférieur au potentiel théorique car des phénomènes de polarisation et de chute ohmique ont lieu aux électrodes. Le potentiel effectif d'un accumulateur s'écrit donc:

$$E_{accu} = E_{OCV} - (\eta_{act}^{cathode} + \eta_{act}^{anode}) - (\eta_{conc}^{cathode} + \eta_{conc}^{anode}) + RI \quad (1.1)$$

Avec  $E_{OCV}$ , le potentiel en circuit ouvert (V),

$\eta_{act}$ , la surtension d'activation liée à la vitesse du transfert électronique à l'anode ou à la cathode (V),

$\eta_{conc}$ , la surtension de concentration liée au profil de courant à l'anode ou à la cathode (V),

$R$ , la résistance interne de l'accumulateur ( $\Omega$ ),

$I$ , le courant appliqué (A).

### 1.2.2. Énergie

L'unité du système international pour définir l'énergie est le joule (J). Cependant, dans le cas d'une énergie électrique, l'unité la plus couramment utilisée est le watt heure (Wh), 1Wh correspondant à 3600 J. L'énergie électrique est définie par la relation suivante :

$$W = \int_0^t E_{accu} \cdot I \cdot dt \quad (1.2)$$

Avec  $E_{accu}$ , le potentiel de l'accumulateur (V),

$I$ , l'intensité du courant traversant l'accumulateur (A),

$t$ , la durée du passage du courant (h).

### 1.2.3. Puissance

La puissance, exprimée en W, représente la quantité d'énergie par unité de temps fournie par l'accumulateur. Elle est liée à la cinétique de réaction électrochimique et donc à des paramètres intrinsèques de l'accumulateur tels que la conductivité électronique et ionique des matériaux d'électrode, la conductivité ionique de l'électrolyte ainsi que la géométrie des différents constituants. Elle est définie par :

$$P = E_{accu} I \quad (1.3)$$

Avec  $E_{accu}$ , le potentiel de l'accumulateur (V),  
 $I$ , l'intensité du courant traversant l'accumulateur (A).

### 1.2.4. Capacité

La capacité d'un accumulateur s'exprime en Ah, elle représente la quantité d'électricité fournie par le système. La capacité est donnée par l'équation de Faraday :

$$Q = \int_0^t I dt \quad (1.4)$$

Avec  $I$ , l'intensité de courant traversant l'accumulateur (A),  
 $t$ , la durée du passage du courant (h).

L'équation de Faraday permet de remonter au nombre de moles d'ions lithium mis en jeu lors de la charge (ou de la décharge) de l'accumulateur, c'est-à-dire au nombre d'ions désinsérés (ou insérés) dans le matériau hôte :

$$Q = \frac{m.F.\Delta x}{3600.M} \quad (1.5)$$

Avec  $m$ , la masse de matériau actif (g),  
 $F$ , le nombre de Faraday ( $C.mol^{-1}$ ),  
 $\Delta x$ , le nombre d'électrons échangés par mol de matériau actif,  
 $M$ , la masse molaire du matériau actif ( $g.mol^{-1}$ ).

Seules les quatre principales grandeurs caractéristiques de l'accumulateur ont été citées ici. Cependant, selon le type d'utilisation visée, d'autres critères de performance peuvent être utilisés comme la cyclabilité, la durée de vie, l'autodécharge, le rendement faradique, etc.



## 2. Micro-accumulateurs au lithium

### 2.1. Description du dispositif & Spécificités

Les micro-accumulateurs au lithium fonctionnent sur le même principe que les accumulateurs au lithium classiques mais présentent cependant quelques spécificités. En effet, ils sont réalisés par dépôts successifs en couches minces du matériau d'électrode positive, d'un électrolyte solide et du matériau d'électrode négative (Figure 1-2 et Figure 1-3).

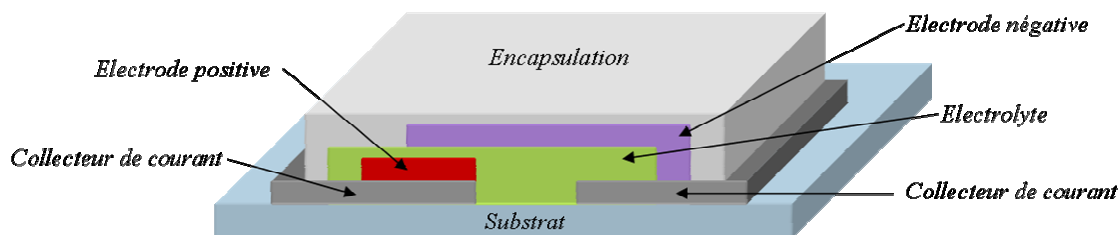


Figure 1-2 : Empilement des différentes couches composant un micro-accumulateur.

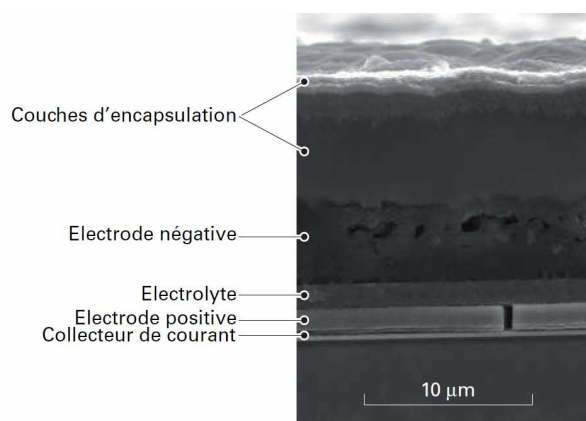


Figure 1-3 : Vue en coupe d'un empilement complet de micro-accumulateur obtenu par microscopie électronique à balayage (MEB) [1].

Les épaisseurs des différentes couches peuvent varier de quelques nanomètres à plusieurs microns, l'ensemble n'excédant généralement pas la dizaine de microns. Compte-tenu des faibles épaisseurs de matériau considérées, le facteur limitant n'est donc plus la masse mais l'encombrement. Les grandeurs caractéristiques se rapportant aux micro-accumulateurs ne seront donc pas rapportées à une masse de matériau mais plutôt à une unité de surface (capacité surfacique en  $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) ou à une unité de volume (capacité volumique en  $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ).

Les accumulateurs au lithium conventionnels intègrent des électrodes composites poreuses. Elles sont réalisées par enduction sur un feuillard métallique d'une encre constituée du matériau actif, d'additifs conducteur électronique (carbone) et d'un liant dissout dans un solvant (fluorure de polyvinilidène/n-méthylpyrrolidone (PVDF/n-MP) ou carboxyméthyl cellulose (CMC)/eau). Ces électrodes sont ensuite imprégnées par un électrolyte liquide. En comparaison, les micro-accumulateurs au lithium peuvent donc paraître plus simples, cependant, leur mode d'élaboration n'en demeure pas moins complexe à maîtriser.

En effet, les couches sont principalement déposées par des techniques de dépôt sous vide telles que la PVD (dépôt physique en phase vapeur, *Physical Vapour Deposition*) ou la CVD (dépôt chimique en phase vapeur, *Chemical Vapour Deposition*). Les dépôts par CVD nécessitent souvent de chauffer le substrat à des températures relativement importantes ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) ce qui limite leur utilisation à des matériaux thermiquement résistants. De plus, cette température d'utilisation pose des problèmes mécaniques considérables liés à la dilatation différentielle des différents composants du micro-accumulateur (matériau d'électrode, électrolyte, substrat, etc.) et un souci d'intégration des micro-accumulateurs sur un circuit électronique. Par conséquent, les techniques de dépôt les plus employées pour les films minces sont les techniques de dépôt PVD avec la pulvérisation magnétron pour les collecteurs de courant et la pulvérisation magnétron DC pulsé ou RF pour les électrodes positives et l'électrolyte. Pour l'électrode négative de lithium, la technique la plus employée est l'évaporation thermique par effet Joule [2].

L'architecture des micro-accumulateurs peut être obtenue par deux techniques : le masquage mécanique et la photolithographie-gravure. Le masquage mécanique est réalisé à l'aide de plaques perforées de trous correspondant aux motifs désirés (pochoirs). Elles doivent être relativement minces (0,1-0,5 mm) pour éviter des effets d'ombrage lors du dépôt des couches minces. Une autre technique est actuellement en développement dans les laboratoires : la photolithographie-gravure. Elle permet en principe d'obtenir une meilleure définition des motifs et donc des micro-accumulateurs encore plus petits ( $< 10^{-2} \text{ mm}^2$ ) avec une densité de micro-accumulateurs plus importante sur un même substrat. Ainsi, West et al. [2] ont réalisé des micro-accumulateurs sans masquage mécanique par un procédé de *lift-off* (Figure 1-4). Il consiste à réaliser un masque en résine avant de déposer le film mince puis à faire un dépôt du matériau désiré sur l'ensemble de la surface. Ainsi, en éliminant la résine, le matériau déposé à sa surface est aussi éliminé et seuls les motifs désirés sont conservés.

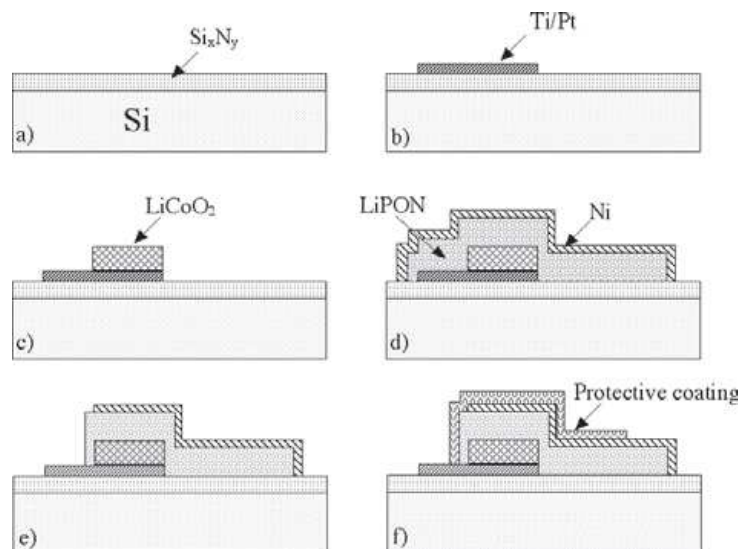


Figure 1-4 : Schéma des différentes étapes du procédé de fabrication d'une microbatterie [2].

L'empilement d'un micro-accumulateur lithium se termine par le dépôt d'une couche de lithium métallique constituant l'électrode négative. En effet, l'électrolyte solide étant déposé sous atmosphère azotée, le lithium ne peut être déposé qu'après. Ce matériau étant très sensible à l'humidité et à l'air, il convient d'encapsuler l'ensemble du dispositif afin de le protéger de l'environnement extérieur.

Classiquement, l'encapsulation est réalisée en couche mince par l'alternance de couches barrières métalliques et d'un dépôt de polymère conforme et isolant de type Parylène® (poly(p-xylylène)). L'encapsulation ne mesure alors que quelques microns. Un autre type d'encapsulation consiste à déposer par laminage un film thermo-adhésif composé d'un polymère d'épaisseur 15 à 25  $\mu\text{m}$  et d'aluminium d'épaisseur 10 à 20  $\mu\text{m}$  [1]. Ce film est uniquement appliqué sur les parties sensibles du micro-accumulateur mais présente une épaisseur beaucoup plus importante que l'encapsulation en film mince.

Enfin, même si les matériaux utilisés dans les micro-accumulateurs au lithium sont en général les mêmes que ceux utilisés dans les accumulateurs au lithium classiques, l'élaboration sous forme de film mince leur confère des propriétés particulières. En effet, leur composition chimique ou leur structure peuvent légèrement varier du matériau massif au film mince. La structure des matériaux obtenus en films minces est en général moins organisée que celle des matériaux massifs. Les propriétés électrochimiques peuvent donc être sensiblement différentes en films minces.

## 2.2. Applications

L'évolution des micro-accumulateurs est aujourd'hui directement liée à l'évolution technologique des systèmes électroniques. En effet, les critères d'encombrement et de poids deviennent prépondérants pour de nombreuses applications. À l'heure actuelle, les principales applications visées pour les micro-accumulateurs sont :

- *l'utilisation comme source d'énergie de secours* : en cas de défaillance de la source d'énergie principale ou simplement de son remplacement, de nombreux systèmes sont équipés d'un générateur de secours servant à alimenter les fonctions de base. Cette alimentation de secours est principalement assurée par des piles bouton surdimensionnées en terme de courant puisque seuls quelques nA sont nécessaires pour assurer ces fonctions de base. Les micro-accumulateurs sont donc une excellente alternative à ce problème puisqu'ils pourraient être intégrés directement sur les circuits imprimés. De plus, ils ont un encombrement minimum comparé à une pile bouton dont l'épaisseur est de l'ordre du millimètre.

- *la sécurisation des cartes à puce* : ces dernières années, les cartes à puce ont connus un développement très important et sont utilisées dans de nombreux domaines. Elles contiennent de plus en plus d'informations sensibles telles que des données bancaires pour la carte bleue ou des informations médicales pour la carte vitale. Protéger ces données est donc devenu un enjeu majeur et l'une des solutions pour améliorer la sécurité de ces cartes à puce est d'utiliser une source d'énergie embarquée. La puissance nécessaire pour ce type d'application reste faible puisque sous 3 V, seul 1 mA est nécessaire pour quelques microsecondes d'utilisation et seulement 1  $\mu\text{A}$  en veille [3]. Les micro-accumulateurs pourraient aussi être déposés directement sur la puce bloquant ainsi l'accès aux connectiques en les masquant ce qui empêcherait d'éventuels piratages. Ils permettraient

donc la sécurisation des données tout en conservant la taille et l'encombrement des cartes à puce actuelles ce qui est nécessaire pour continuer à utiliser les mêmes terminaux.

- *l'alimentation des étiquettes intelligentes* : les étiquettes intelligentes dites étiquettes RFID (*Radio Frequency Identification*) permettent d'acquérir ou de sauvegarder des données pour les transmettre à distance. Elles trouvent notamment leur application dans les supermarchés. En effet, la gestion des étiquettes papiers est un poste important dans les magasins : un supermarché modifie entre 500 et 1000 prix chaque jour [3]. Les étiquettes RFID pourraient faciliter cette gestion en permettant de modifier instantanément les prix depuis un bureau. Afin d'augmenter les distances de transmission qui sont actuellement de l'ordre du centimètre, l'utilisation d'une source d'énergie embarquée est requise. Ce marché est actuellement en pleine expansion, il était de 500 M\$ en 2006 et est estimé à 6000 M\$ en 2015 [1].

- *l'alimentation de capteurs autonomes* : les capteurs autonomes doivent permettre de mesurer différents paramètres physiques (température, pression, CO<sub>2</sub>, etc.) le but étant de disséminer un grand nombre de capteurs sans avoir à en assurer la maintenance. Ils sont constitués d'un capteur, d'un microprocesseur, d'une source d'énergie embarquée et d'un système de transmission de données. Ils intègrent en principe une ou des sources d'énergie telles que le photovoltaïque ou la thermoélectricité. Les micro-accumulateurs permettraient donc de stocker cette énergie pour délivrer des pics de puissance lors de la transmission d'informations et acquérir une autonomie de plusieurs années. Les caractéristiques clés pour ce type d'applications sont une longue durée de vie, une bonne cyclabilité, peu d'autodécharge, un rendement énergétique élevé et un faible volume. Le marché des capteurs autonomes pourrait être multiplié par 25 en 3 ans puisqu'il est estimé à 25 Md€ pour 2011 contre 800 M€ en 2009 [1].

- *l'alimentation de dispositifs médicaux* : le développement de micro-sources d'énergie pourrait permettre d'alimenter des microsystèmes implantés. C'est actuellement le cas pour traiter les problèmes d'audition avec l'implantation d'une électrode pour activer le nerf auditif. Environ 10 000 implants de ce type sont actuellement utilisés [1]. Des études sont aussi en cours pour coupler l'utilisation de micro-accumulateurs à des systèmes permettant de délivrer régulièrement des doses médicamenteuses. L'utilisation de micro-accumulateurs pourrait servir de force motrice à l'iontophorèse : sous l'application d'un faible courant, les molécules de médicament chargées migrent au travers des pores dermiques [4]. Une autre équipe de chercheurs [5] a mis au point un système comportant une anode, une cathode et un micro réservoir de médicament fermé par une fine membrane (Figure 1-5). Cette membrane a la faculté de se dissoudre sous l'application d'un courant extérieur entre l'anode et la cathode du dispositif. Le couplage de ces systèmes avec un micro-accumulateur pourrait permettre d'intégrer la source de courant au dispositif et favoriser leur mise en œuvre sous forme de patchs ou d'implants pour améliorer le quotidien de patients souffrant de maladies telles que le diabète. Les implants médicaux représentent un marché important actuellement estimé à 22 Md\$ [1].

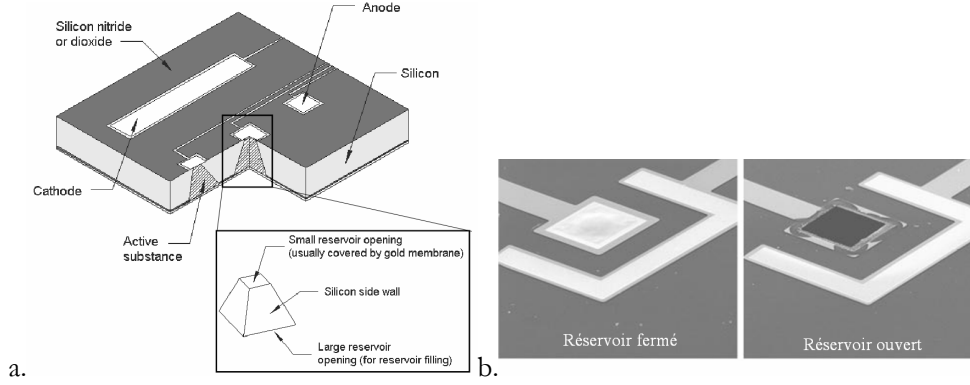


Figure 1-5 : Schéma de principe d'un système contenant un réservoir de médicament (a), images MEB d'une membrane de réservoir avant et après dissolution (b) [5].

Les micro-accumulateurs actuels délivrent en moyenne entre 50 et 200  $\mu\text{Ah.cm}^{-2}$  selon les empilements considérés mais ces nouvelles applications vont nécessiter de plus en plus de capacité pour améliorer la fiabilité et l'autonomie des systèmes. Augmenter la capacité d'un micro-accumulateur n'est pas trivial car l'épaisseur des films de matériaux actifs doit rester limitée. En effet, dans la plupart des matériaux d'électrode, les valeurs de coefficient de diffusion du lithium et/ou de conductivité électronique induisent des limitations importantes dès que l'épaisseur de la couche dépasse quelques  $\mu\text{m}$ . Par ailleurs, des contraintes mécaniques peuvent apparaître avec l'augmentation de l'épaisseur des couches et créer des fissures au sein des films.

L'une des solutions pour augmenter la capacité des micro-accumulateurs est donc d'augmenter la capacité surfacique du système (augmentation de la surface projetée). Pour cela, les recherches s'orientent vers des architectures non plus planaires mais texturées.

### 2.3. Architectures 3D

Ces dernières années, les recherches ont montré qu'une augmentation des performances des micro-accumulateurs pouvait être obtenue par une configuration d'électrodes non plus en 2D mais en 3D. Le but est de maximiser la densité d'énergie du système tout en maintenant de faibles distances de transport ionique. Une architecture en 3D est donc nécessaire pour avoir à la fois une forte capacité d'énergie et de faibles distances de transport. Différents exemples d'architectures 3D constituées de réseaux d'électrodes sont donnés dans la littérature [6]. Ils peuvent être périodiques comme les exemples donnés sur les Figure 1-6a et Figure 1-6b. La matrice est alors constituée d'un électrolyte au sein duquel s'alternent respectivement des cylindres ou des plaques d'anode et de cathode. Le gain de surface d'électrode sur des architectures de type plots inter-digités (Figure 1-6a) est de l'ordre d'un facteur 30, il a été estimé par Perre et al. [7] :

$$A = \frac{\pi d h}{s^2 \sin(\theta)} + 1 \quad (1.6)$$

Avec  $d$ , le diamètre des plots ( $\mu\text{m}$ ),

$h$ , la hauteur des plots ( $\mu\text{m}$ ),

$s$ , l'espacement entre chaque plot mesuré entre les centres des plots ( $\mu\text{m}$ ),

$\theta$ , l'angle du motif sur lequel sont positionnés les plots (pour compenser l'écart par rapport à un motif carré) (rad).

Un autre exemple de système périodique est donné sur la Figure 1-6c avec une matrice de matériau de cathode dans laquelle sont disposés des cylindres d'anode enrobés d'électrolyte. Des systèmes apériodiques peuvent aussi être envisagés, c'est le cas de l'exemple sur la Figure 1-6d. Une cathode avec une architecture "éponge" est enrobée d'une fine couche d'électrolyte et placée dans une matrice d'anode.

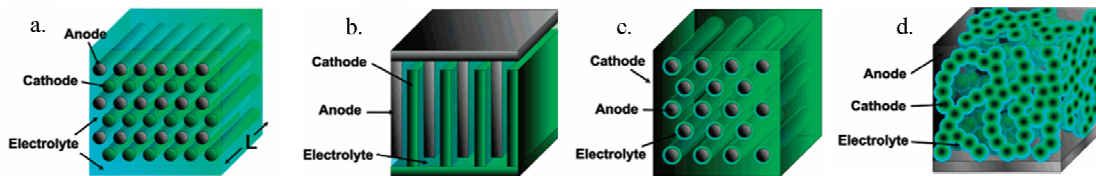


Figure 1-6 : Exemples d'architectures 3D pour micro-accumulateurs [6].

Actuellement, les réseaux individuels de cathodes ou d'anodes sont réalisés par des méthodes de photolithographie ou l'utilisation de matrice servant d'empreinte. Typiquement, les plots cylindriques ont des diamètres de l'ordre de 5 à 100  $\mu\text{m}$  et des longueurs de 10 à 200  $\mu\text{m}$ . Wang et al. [8] ont ainsi synthétisé un réseau cylindrique d'électrodes carbone d'environ 10  $\mu\text{m}$  de diamètre et 200  $\mu\text{m}$  de longueur. Un micro-accumulateur nickel-zinc présentant une configuration parallèle a été conçu par l'équipe de Chamran et al. [9] (Figure 1-7). Elle consiste à utiliser la technique de *lift-off* pour déposer de façon ciblée les collecteurs de courant et à la combiner avec de l'électrodépôt pour faire croître les plots d'anode et de cathode. Le système obtenu a été fonctionnel quelques cycles avant que le zinc ne soit dissout dans l'électrolyte ( $\text{KOH } 6 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

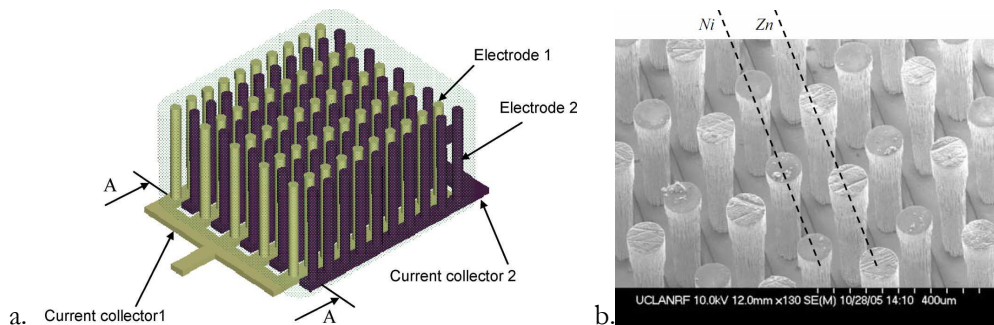


Figure 1-7 : Schéma de l'architecture d'un micro-accumulateur 3D Ni-Zn (a) alternance des plots anode/cathode observée au MEB (b) [9].

Cette même équipe a travaillé sur un procédé de dépôt colloïdal [10] qui consiste à créer une suspension colloïdale de micro-billes de mesocarbène (MCMB) associées à un liant et à la filtrer au travers d'une membrane dans un moule de silicium perforé (Figure 1-8a). L'ensemble est ensuite chauffé à 200°C pour évaporer le liant et les solvants résiduels. Une résine époxy-argent est déposée au dos du dispositif pour permettre l'interconnexion des plots entre eux et la tenue mécanique de l'ensemble après le retrait du silicium. Les performances électrochimiques de la demi-cellule sont testées avec un montage trois électrodes en électrolyte liquide ( $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ LiClO}_4$  dans un mélange 1:1 éthylène carbonate (EC) : diméthylcarbonate (DMC)). Les résultats (Figure 1-8b) montrent que les performances sont environ huit fois supérieures en configuration 3D ( $47 \mu\text{Ah.mm}^{-2}$ ) qu'en configuration planaire ( $6 \mu\text{Ah.mm}^{-2}$ ).

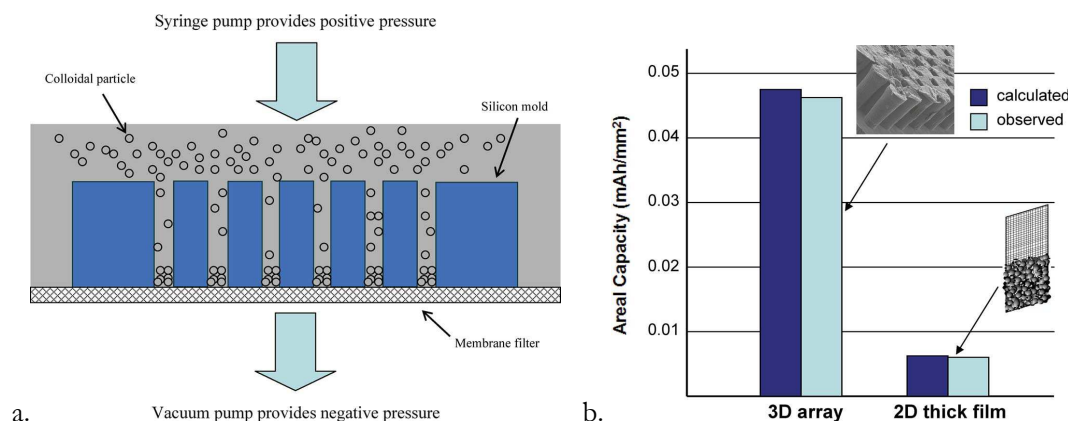


Figure 1-8 : Schéma du procédé de dépôt colloïdal (a), comparaison des valeurs de capacité surfacique calculées et obtenues pour des demi-cellules MCMB en configuration planaire et 3D (b) [10].

Toutefois, des calculs [11] ont montré que ces architectures souffraient d'un manque d'uniformité de la distribution de courant à la surface des électrodes. En effet, un arrangement de type parallèle (Figure 1-6a et Figure 1-9) présente une forte densité de courant entre deux électrodes voisines cathode/anode ( $\theta = 0^\circ$ ) mais une chute importante ( $\sim 40\%$ ) entre deux électrodes adjacentes ( $\theta = 90^\circ$ ). Une configuration alternant les anodes et les cathodes (Figure 1-9) permet de réduire significativement la chute de densité de courant en augmentant le nombre d'électrodes voisines de polarité opposée. Malgré cette amélioration, la chute de densité de courant reste de l'ordre de 20 %. Une optimisation de la disposition des électrodes a montré qu'une inégalité du nombre de cathodes et d'anodes était favorable à une meilleure répartition de la densité de courant à la surface de l'électrode minoritaire. Un exemple est donné sur la Figure 1-9c où chaque anode est entourée par six cathodes. Ce dispositif mène à une uniformisation de la densité de courant à la surface de l'anode au détriment de l'uniformité de la cathode. Ce type d'architecture peut être envisagé dans le cas où l'uniformité de la densité de courant est critique pour uniquement l'une des électrodes, c'est le cas notamment des électrodes d'insertion.

Shaijumon et al. [12] ont quant à eux réalisé une électrode positive  $\text{LiCoO}_2$  de type apériodique (Figure 1-6d). Le matériau d'électrode positive  $\text{LiCoO}_2$  a été déposé par spray sol-gel sur des plots d'aluminium formés par électrodépôt. Les performances électrochimiques ont été testées en électrolyte liquide ( $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ LiPF}_6$  dans 1:1 EC:DMC) (Figure 1-10). Les résultats montrent une bonne signature électrochimique de la phase  $\text{LiCoO}_2$  rhomboédrique pour le matériau synthétisé ainsi qu'une bonne cyclabilité.

Cependant, tous ces dispositifs n'ont été étudiés qu'en électrolyte liquide et hormis l'étude de Chamran [13], seules des demi-cellules (électrode positive ou négative) ont jusqu'à maintenant été considérées. L'assemblage des deux électrodes, notamment l'alignement des différentes parties dans le cas des réseaux de plots ou de plaques, est un verrou important à la réalisation d'un micro-accumulateur complet intégrant ces types d'architectures 3D. Par ailleurs, ces agencements paraissent relativement incompatibles avec l'utilisation d'un électrolyte solide tel que le LiPON.



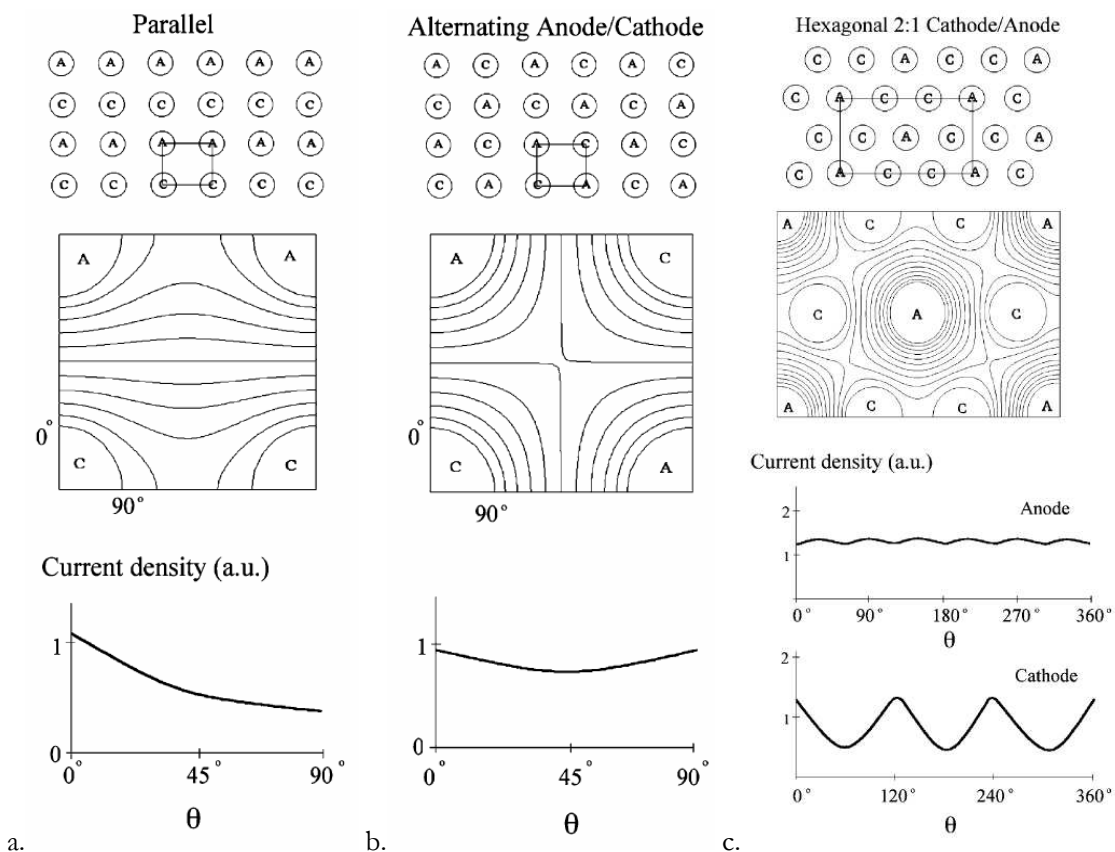


Figure 1-9 : Vue schématique d'un accumulateur 3D avec une configuration parallèle (a), une configuration alternée (b) et une configuration hexagonale alternant cathode et anode (c) associée à la répartition des lignes de champs autour des électrodes et à l'évolution de la densité de courant (unité arbitraire) à la surface de l'électrode en fonction de l'angle  $\theta$  [11].

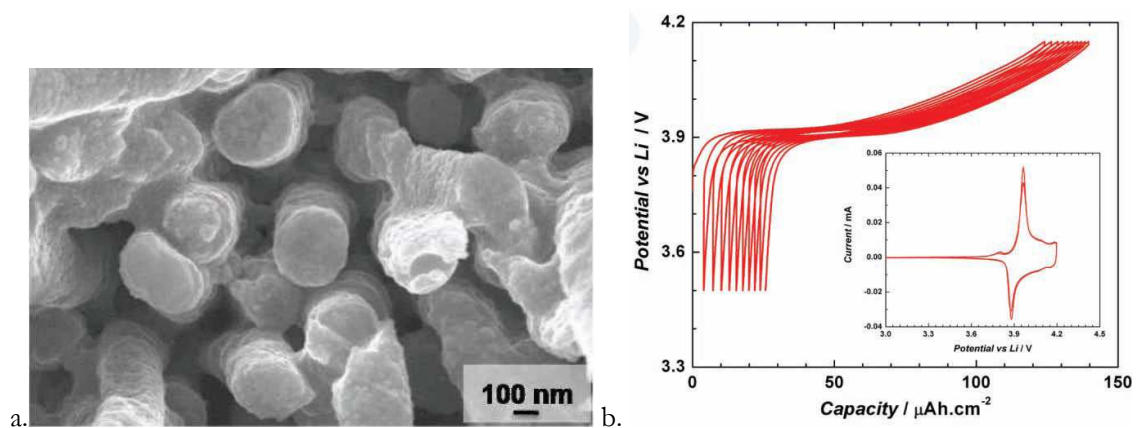


Figure 1-10 : Résultats obtenus par dépôt sol-gel de  $\text{LiCoO}_2$  sur des plots d'aluminium : image MEB (a), cyclage galvanostatique (C/10) et voltamétrie cyclique (10  $\mu\text{V.s}^{-1}$ ) obtenus en pile bouton (b) [12].



Une autre approche consiste à utiliser une architecture "pseudo" 3D qui permet de conserver localement les caractéristiques d'un empilement standard mais en le déposant sur un substrat à surface spécifique développée (surface projetée du dispositif). De ce fait, elle permet de maximiser la densité d'énergie de l'objet tout en préservant une réponse cinétique rapide.

L'équipe de Nathan et al. ([14-17]) propose l'utilisation de substrats perforés pour la réalisation de micro-accumulateurs 3D (Figure 1-11a). Le gain de surface de l'électrode est calculé par la formule suivante :

$$A = \frac{\pi d}{d + s^2} \left( t - \frac{d}{2} \right) + 2 \quad (1.7)$$

Avec  $d$ , le diamètre des perforations ( $\mu\text{m}$ ),  
 $s$ , l'espacement entre chaque perforation ( $\mu\text{m}$ ),  
 $t$ , l'épaisseur du substrat ( $\mu\text{m}$ ).

Pour exemple, un substrat d'épaisseur 500  $\mu\text{m}$ , comportant des perforations de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre espacées de 10  $\mu\text{m}$  présente un gain de surface active de 23. Leur étude a montré que le gain de surface active est supérieur si les perforations ne sont plus circulaires mais hexagonales séparées par un espacement régulier (Figure 1-11b).

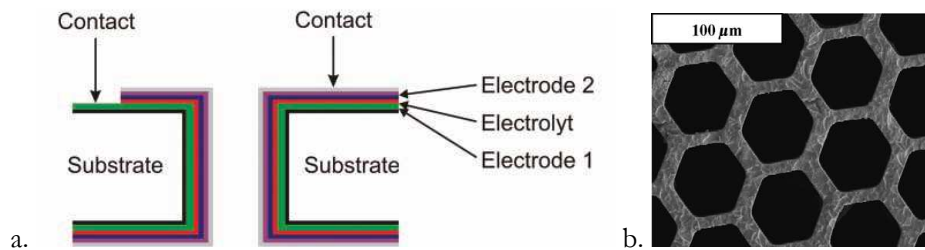


Figure 1-11 : Schéma de l'empilement de différentes couches d'un micro-accumulateur sur substrat perforé (a) [18], image MEB d'un substrat présentant un gain de surface optimisé (b) [16].

Les substrats perforés sont réalisés par des étapes de photolithographie et de gravure RIE (*Deep reactive-ion etching*) sur du silicium ou du verre. Des collecteurs de courant en nickel sont ensuite déposés par réduction du nickel sur le substrat (dépôt chimique auto catalytique). L'électrode positive, composée de sulfure de molybdène MoS, est déposée par électrodépôt sur le collecteur de courant en nickel. Une membrane HPE (*hybrid polymer electrolyte*) est ensuite déposée par plusieurs étapes d'étalement (ou spin-coating) et de tirage sous vide pour couvrir la cathode. Enfin, l'anode de carbone (MCMB), réalisée par le même procédé que la membrane, vient compléter l'empilement et colmater les perforations. De nombreux tests ont montré la performance de la demi-cellule MoS/HPE utilisant une anode en lithium métal dans un électrolyte liquide [15, 17]. Une étude [16] rapporte la réalisation d'un empilement complet MoS/HPE/MCMB avec lithiation de l'électrode négative par du lithium métal. Les tests électrochimiques ont été réalisés par imprégnation d'un électrolyte liquide dans le dispositif (1 mol.L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> dans 1EC : 1DEC ou 1 mol.L<sup>-1</sup> LiBF<sub>4</sub> dans 1EC : 9DEC). La comparaison des performances d'un dispositif 2D et 3D pour une même surface de micro-accumulateur montre une capacité surfacique 30 fois supérieure en configuration 3D qu'en configuration planaire. Cependant, l'utilisation d'un électrolyte solide semble une fois de plus incompatible avec ce type d'architectures.

L'équipe de Notten et al. préconise quant à elle l'emploi d'un substrat texturé à fort facteur de forme comportant des tranchées (Figure 1-12) ou des pores non traversant. Le gain de surface peut être facilement évalué pour la texturation par tranchées :

$$A = 2d \frac{L-s}{L(w+s)} + 1 \quad (1.8)$$

Avec  $d$ , la profondeur de la tranchée ( $\mu\text{m}$ ),  
 $w$ , la largeur de la tranchée ( $\mu\text{m}$ ),  
 $L$ , la longueur totale du micro-accumulateur ( $\mu\text{m}$ ),  
 $s$ , l'espacement entre chaque tranchée ( $\mu\text{m}$ ).

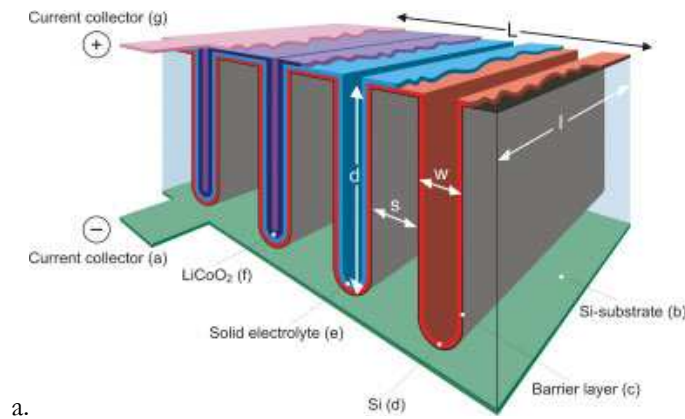


Figure 1-12 : Schéma de principe d'un micro-accumulateur tout solide déposé sur un substrat texturé 3D [19].

Ce type de texturation permet classiquement d'atteindre des gains de surface de l'ordre de 25 à 28. Pour les texturations sous forme de pores, le calcul se fait sur le même principe en considérant un ensemble de plusieurs pores [20]. Il mène à des gains de surface compris entre 25 et 30. Le mode de réalisation de ces micro-accumulateurs consiste en une gravure du substrat silicium pour créer une texturation à fort facteur de forme suivi d'un dépôt de barrière à la diffusion du lithium par ALD (*Atomic Layer Deposition*). Une couche de silicium d'environ 50 nm constituant l'électrode négative est ensuite déposée par LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapour Deposition*). L'électrolyte solide LiPON est ajouté avant le dépôt d'une électrode positive  $\text{LiCoO}_2$  de l'ordre du micron. L'ensemble est complété par un collecteur de courant de cathode [19, 21]. Ce type de dispositif n'est pour l'instant que conceptuel puisque seule la demi-cellule substrat-barrière-anode a pour le moment été réalisée et testée en électrolyte liquide [20, 22]. Les résultats électrochimiques montrent qu'au plus fort facteur de forme, la texturation comportant des pores permet de multiplier la capacité de stockage par 5 comparée à la configuration plane. Cependant, la formation d'une SEI (*Solid Electrolyte Interface*) dans les pores au cours du cyclage en électrolyte liquide limite la cyclabilité du système.

D'autre part, le Tableau 1-1 rapporte l'épaisseur déposée en fond de motif pour la couche barrière (dépôt par ALD) et pour l'anode de silicium (dépôt par LPCVD) [22]. Les résultats montrent que les dépôts réalisés par ces différentes techniques souffrent d'un manque de conformité sur substrat 3D. En effet, pour des texturations sous forme de tranchées la conformité entre l'épaisseur en surface et en fond de motif varie de 80 à 85 % selon la méthode de dépôt. Pour les texturations sous forme de pores, la conformité peut chuter jusqu'à 30 % pour la couche barrière (ALD) et 60 % pour l'anode de Si (LPCVD) aux plus forts facteurs de forme. Aucune information n'est donnée quant au dépôt de LiPON sur ce type de substrat (uniformité géométrique et chimique).

Matériau	Structure/Facteur de forme	Epaisseur du dépôt (nm)			
		Surface	Entrée	Milieu	Fond
TiN	Pore /5	58	53	44	34
TiN	Pore /10	60	48	46	40
TiN	Pore /20	55	52	45	18
TiN	Tranchée /5	60	49	46	47
poly-Si	Pore /5	54	40	29	23
poly-Si	Pore /10	52	43	28	30
poly-Si	Pore /20	56	48	37	31
poly-Si	Tranchée /5	53	45	46	45

Tableau 1-1 : Épaisseur de la couche barrière et de l'anode selon leur localisation sur le motif [22].

Les méthodes de dépôt de films minces classiquement utilisées ne sont donc pas adaptées à des dépôts sur substrat texturé. Les motifs gravés sur le substrat induisent des effets d'ombrage qui sont néfastes à la conformité du dépôt. Ceci est clairement visible sur l'exemple précédent où les fonds de motifs ont des épaisseurs bien inférieures à la surface du substrat.

Il existe donc de nombreuses architectures envisageables dès lors qu'une structure en trois dimensions est considérée. Les différents exemples présentés ci-dessus montrent tous, quel que soit le type d'architecture considéré, que le passage à une configuration 3D permet d'atteindre des performances en terme de capacité surfacique bien supérieures à celles obtenues en planaire. Cependant, seuls des demi-systèmes ont pour l'instant été développés car l'intégration d'architectures 3D ne se fait pas sans difficultés. L'assemblage d'un dispositif complet souffre soit d'une difficulté d'alignement des différents composants dans le cas des plots de matériaux, soit d'un manque de conformité des dépôts pour les films minces sur substrats texturés. Le développement des micro-accumulateurs en architecture 3D doit donc se faire en parallèle du développement de nouvelles techniques de dépôt et d'assemblage.

Par ailleurs, les électrodes composites classiques dans lesquelles s'imprègnent les électrolytes liquides s'apparentent déjà à des architectures 3D. L'objectif des micro-accumulateurs est d'utiliser un électrolyte solide, or, très peu des nouvelles géométries 3D présentées ci-dessus sont compatibles avec l'intégration d'un électrolyte solide.

## 2.4. Matériaux développés pour les micro-accumulateurs

### 2.4.1. Substrat

Comme dans la majorité des domaines de la microélectronique, le support le plus couramment utilisé pour les micro-accumulateurs lithium est le wafer de silicium orienté préférentiellement dans le plan (100). Certaines applications nécessitent cependant l'utilisation d'un autre support, le Kapton est alors quelques fois employé.

En vue de l'application du wafer comme support de micro-accumulateur, il convient de lui conférer certaines propriétés. Dans un premier temps, il est recouvert d'une couche isolante électronique telle que  $\text{SiO}_x$ , obtenue par traitement thermique haute température du wafer. Puis, une couche barrière à la diffusion du lithium est déposée, classiquement par CVD, le nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Une couche d'adhésion, généralement à base de titane, est ensuite réalisée par PVD sur la couche barrière et joue le rôle de promoteur d'adhésion pour le collecteur de courant. Le collecteur de courant métallique, principalement du platine, est également déposé par PVD. Le collecteur de courant Au est aussi très commun mais il ne peut être utilisé qu'à l'électrode positive. En effet, il s'allie très facilement avec le lithium et ne peut donc pas être utilisé comme collecteur de courant d'électrode négative.

Par la suite, la notion de substrat fera référence à l'empilement complet : support/couche isolante/ couche d'adhésion/ collecteur de courant (Figure 1-13).

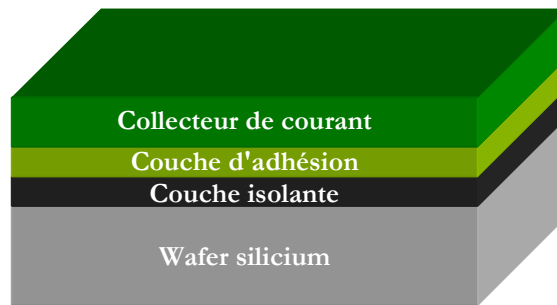


Figure 1-13 : Schéma en coupe d'un empilement type de substrat pour micro-accumulateur au lithium.

Durant la réalisation de l'empilement complet d'un micro-accumulateur, le substrat est susceptible de subir divers traitements thermiques, notamment un recuit pour obtenir la phase de matériau désirée ( $> 600^\circ\text{C}$  dans le cas du  $\text{LiCoO}_2$ ) ou encore la soudure en ligne (*solder reflow*) autour de  $260^\circ\text{C}$ . La difficulté, lors de ces traitements thermiques à haute température, est de limiter la réactivité des couches entre elles pour éviter l'inter-diffusion des espèces. Selon les utilisations, une inter-diffusion à l'interface de deux matériaux peut être tolérée si elle n'est pas trop importante par rapport à l'épaisseur totale de la couche. Dans le cas des films minces, les épaisseurs sont relativement faibles et l'inter-diffusion devient rapidement problématique. Plusieurs études [23-26] ont été menées sur la formation des intermétalliques Ti/Au et Ti/Pt dans le cas des films minces. Pour comparaison, les diagrammes de phases des systèmes Ti-Au et Ti-Pt pour les matériaux massifs sont présentés respectivement sur les Figure 1-14 et Figure 1-15.

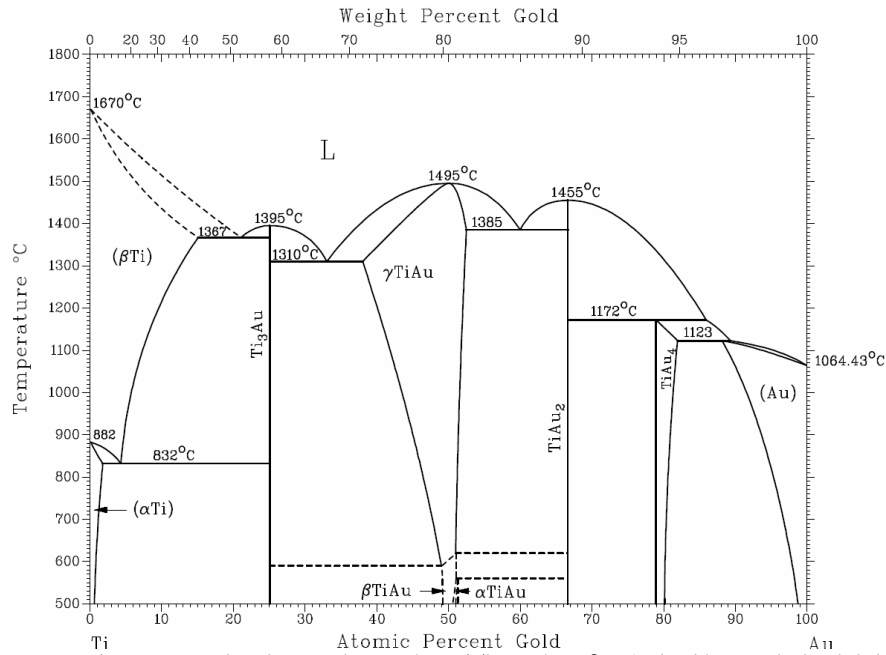


Figure 1-14 : Diagramme de phases du système Ti-Au à 25°C (calculé avec le logiciel ASM®).

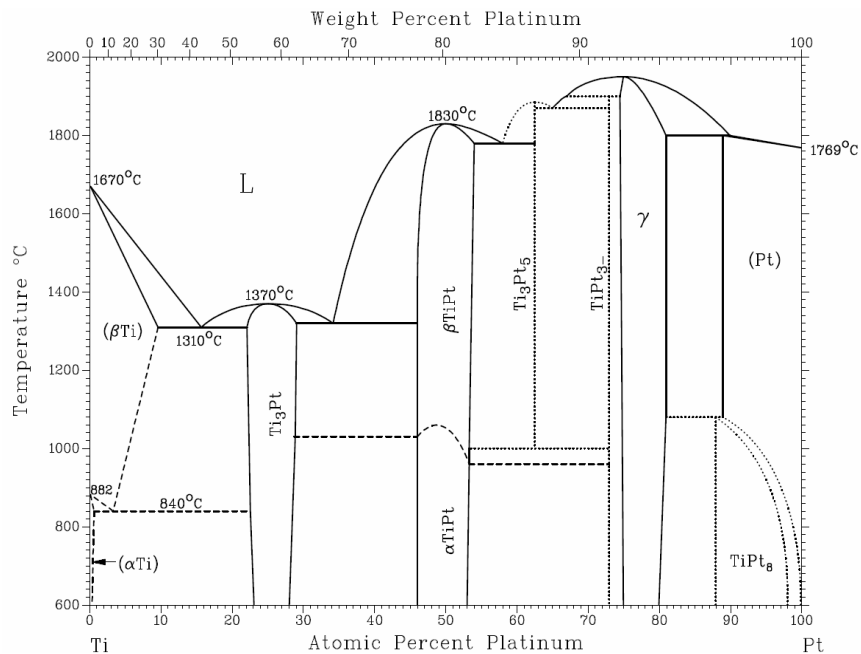


Figure 1-15 : Diagramme de phases du système Ti-Pt à 25°C (calculé avec le logiciel ASM®).

L'équipe de Tisone [24] a mis en évidence la formation d'intermétalliques  $Au_4Ti$  et  $Au_2Ti$ , rapportés dans le diagramme de phases du matériau massif, lors de traitements thermiques courts (20 mn) à 400°C sur des empilements Ti/Au. En augmentant le temps de traitement thermique ou la température, des phases plus riches en titane de type TiAu et  $Ti_3Au$  apparaissent, correspondant dans le diagramme de phases des matériaux massifs aux fortes concentrations en Ti. D'autre part, cette étude montre qu'en film mince, le titane diffuse plus rapidement dans l'or que l'or dans le titane alors que l'inverse se produit pour les matériaux massifs.

Il a été montré dans le cas de l'empilement Ti/Pt qu'un traitement thermique entraînait une diffusion du titane au niveau des joints de grains avec la formation d'une phase TiPt, probablement sous forme  $\alpha$ -TiPt comme l'indique le diagramme de phase du matériau massif (Figure 1-15), alors que la diffusion dans les grains est relativement restreinte (Figure 1-16). La diffusion latérale se produit principalement à l'interface des couches Ti et Pt avec la formation de l'intermétallique  $Ti_3Pt$ . La diffusion du titane entraîne la création de contraintes mécaniques importantes au sein de la couche de platine. Des mesures par spectroscopie Auger (Figure 1-17) montrent que la diffusion du titane est d'autant plus importante que la température de traitement thermique est élevée. Lors d'un recuit sous air, cette diffusion du titane s'accompagne d'une oxydation qui amplifie les contraintes mécaniques. Celles-ci sont alors relaxées par la formation d'îlots de platine en surface [26] ( $T \geq 560^\circ\text{C}$ ) qui augmentent la rugosité de surface de la couche de platine.

Ces phénomènes sont donc à prendre en compte lors du choix de l'empilement du substrat du micro-accumulateur selon les différents traitements thermiques à réaliser.

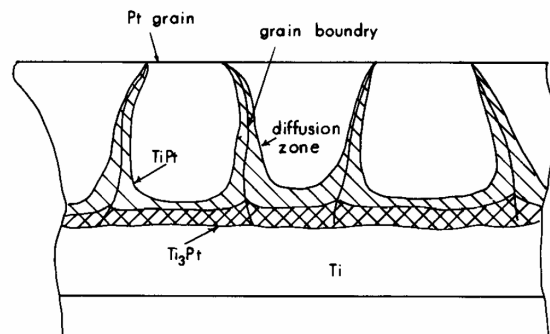


Figure 1-16 : Schéma du profil de diffusion du Ti dans l'empilement Ti/Pt [24].

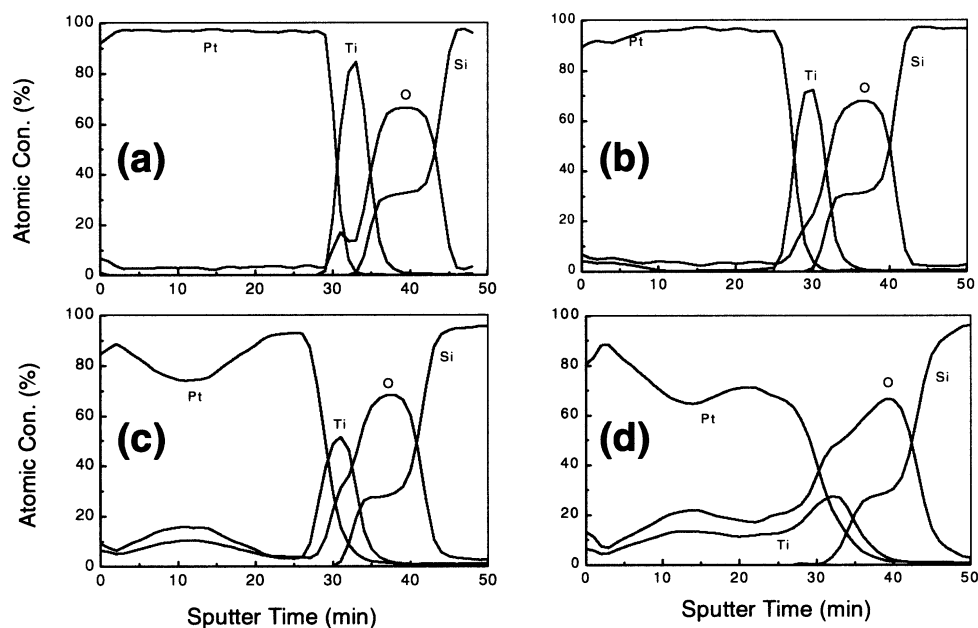


Figure 1-17 : Profil de concentration atomique mesuré par spectroscopie Auger pour l'empilement Pt/Ti/SiO<sub>x</sub>/Si avant traitement thermique (a), après traitement thermique à 400°C (b), 500°C (c) et 600°C (d) [26].

### 2.4.2. Électrode négative

Le matériau d'électrode négative le plus couramment employé dans les micro-accumulateurs est le lithium grâce à sa forte capacité massique théorique (Tableau 1-2). De plus, ce métal est l'élément le plus réducteur de la classification périodique ( $E_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3,05 \text{ V}$  vs ENH). Son association avec une électrode positive à base d'oxyde ou de chalcogénure de métal de transition permet d'atteindre des tensions de cellule élevées, de 2,5 à 4,2 V, adaptées aux applications visées. Il peut aisément être déposé en films minces par évaporation thermique et son état métallique peut permettre de s'affranchir du dépôt d'un second collecteur de courant. Dans le cas des accumulateurs classiques, utilisant un électrolyte liquide ou gélifié, l'utilisation du lithium métal a été bannie dès les années 1980. En effet, en fonction de la densité de courant et de la capacité de charge utilisées, le redépôt du lithium au cours de la charge peut se faire sous forme de dendrites traversant l'électrolyte. Elles génèrent alors un court-circuit interne et un emballement thermique généralisé. L'utilisation dans les micro-accumulateurs d'un électrolyte solide permet de s'affranchir de ce type de comportement, les densités de courant et les capacités échangées étant aussi plus réduites. Ceci permet d'aboutir à une très bonne réversibilité des réactions électrochimiques à l'électrode de lithium. Cependant, sa forte réactivité vis-à-vis de l'air et de l'humidité, particulièrement sous forme de film mince, implique certaines contraintes comme la manipulation sous atmosphère inerte (Ar) et l'encapsulation du micro-accumulateur pour le protéger de l'environnement extérieur. Cela implique donc de déposer des couches de protection supplémentaires sans pour autant augmenter de manière significative l'épaisseur totale du dispositif. D'autre part, le lithium présente un point de fusion très bas,  $181^\circ\text{C}$ , ce qui le rend peu compatible avec les procédés de soudure en ligne classiquement utilisés dans la microélectronique (*solder reflow* à  $260^\circ\text{C}$ ).

Couples électrochimiques	Capacité massique théorique ( $\text{Ah.kg}^{-1}$ )	Capacité volumique théorique ( $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ )
$\text{Li}^+/\text{Li}$	3828	204
$\text{Na}^+/\text{Na}$	1165	113
$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$	913	813
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$	477	412
$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	258	293
$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	249	261

Tableau 1-2 : Capacités théoriques des couples électrochimiques les plus couramment utilisés.

Des matériaux alternatifs sont donc actuellement à l'étude. Dans les accumulateurs classiques, le carbone est déjà couramment utilisé pour remplacer le lithium. Ce matériau n'a été cependant que peu étudié en film mince même si une étude de Hess [27] est à noter. Elle rapporte la synthèse de films minces de carbone par un procédé de dépôt multicouches basé sur la méthode sol-gel. De bons résultats électrochimiques sont rapportés en électrolyte liquide même si le carbone synthétisé sous forme de film mince présente une résistivité dix fois plus élevée qu'en matériau massif, respectivement  $3,3.10^{-2} \Omega.\text{m}$  et  $4,0.10^{-3} \Omega.\text{m}$ . Des études portent également sur les nanotubes de carbone (*MWNT*

*Multi Wall Nano Tubes*) censés augmenter la surface active de l'électrode [28]. Cependant, ce type de matériau semble peu compatible avec l'utilisation d'un électrolyte solide.

Une alternative au lithium métal est l'utilisation de matériaux formant des alliages binaires avec le lithium lors du cyclage [1, 29-31]. Il s'agit d'éléments tels que Al, Si, Ge, Zn ou encore Sn (Figure 1-18).

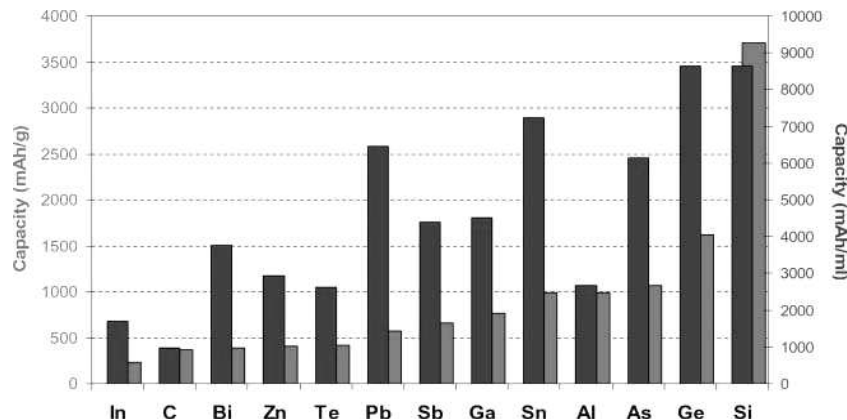


Figure 1-18 : Capacités massiques et volumiques pour le graphite et des alliages binaires [30].

Avec un potentiel de fonctionnement moyen inférieur à 0,5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , ces matériaux présentent des capacités volumiques théoriques élevées, jusqu'à dix fois supérieures à celle du carbone. De plus, ces alliages peuvent être réalisés sous forme de films minces par des techniques classiques de dépôts sous vide ou d'électrodépôt. Cependant, l'insertion du lithium lors de la charge du micro-accumulateur induit dans ces matériaux des expansions volumiques considérables pouvant aller jusqu'à +300 % pour le silicium. Cette expansion entraîne des contraintes mécaniques importantes qui peuvent être néfastes à la bonne cyclabilité du micro-accumulateur. Afin de limiter ce phénomène, Lee et al. [32, 33] proposent l'ajout d'un élément non alliable avec le lithium (Zr, Ag, etc.) mais capable d'accommoder les contraintes engendrées par l'expansion volumique lors de l'insertion. Les résultats montrent une nette amélioration de la cyclabilité qui se fait cependant au détriment de la capacité spécifique du matériau.

Neudecker et al. proposent la réalisation d'un micro-accumulateur "*lithium free*" [34]. Il consiste en un empilement de type  $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Cu}$ . L'anode de lithium est ici formée *in-situ* lors de la première charge du micro-accumulateur. Les ions  $\text{Li}^+$  provenant de l'électrode positive  $\text{LiCoO}_2$  sont réduits sur le collecteur de courant Cu. Cependant, cette technique ne permet pas d'obtenir un film mince homogène et continu puisque le lithium se dépose à l'interface  $\text{LiPON}/\text{Cu}$  sous forme de grains, voire de dendrites. Ce phénomène induit des contraintes mécaniques pouvant mener à la perte du contact de l'électrode avec l'électrolyte au cours du cyclage. D'autre part, Neudecker a observé une diffusion du lithium indésirable aux joints de grains du collecteur de courant Cu. Pour palier ce phénomène, il propose de déposer une couche de LiPON en surface du collecteur Cu qui permet d'obtenir une bonne cyclabilité sur plus de 800 cycles.

Des études sont aussi menées sur l'utilisation d'oxydes lithiés tels que  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [35] ou encore  $\text{LiNiVO}_4$  [36] comme électrode négative. Cependant, ces matériaux présentent des potentiels bas compris entre 1 et 1,5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  ce qui réduira considérablement la tension globale du micro-accumulateur.



### 2.4.3. Électrolyte solide

La principale particularité des micro-accumulateurs est de ne plus comporter un électrolyte liquide mais un électrolyte solide. L'utilisation d'un électrolyte solide a plusieurs avantages, notamment une grande stabilité thermique et l'absence de risque de fuites. Le matériau d'électrolyte solide doit être à la fois un très bon conducteur ionique pour favoriser la migration des ions lithium d'une électrode à l'autre et un très bon isolant électronique pour empêcher le passage des électrons et donc limiter l'autodécharge du micro-accumulateur. D'autre part, il doit présenter une grande fenêtre de stabilité électrochimique pour ne pas être altéré lors du fonctionnement du micro-accumulateur. Enfin, il doit être compatible chimiquement avec les matériaux d'électrode.

De nombreux matériaux d'électrolyte solide ont été étudiés ces dernières années. Parmi eux, les verres conducteurs ioniques ont émergé. Ils présentent l'avantage de pouvoir être déposés par des techniques de pulvérisation cathodique. La composition de ces verres comprend un formateur de réseau vitreux ( $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ , etc.), un modificateur de réseau ( $Li_2O$ ,  $Li_2S$ ) et un sel ionique dopant permettant d'augmenter la conductivité ( $LiI$ ,  $Li_2SO_4$ , etc.) [1]. L'intérêt d'utiliser un matériau amorphe et non un matériau cristallin est une diffusion ionique isotrope due à leur nature désordonnée et à l'absence de joints de grains. Cette nécessité de rester dans le domaine vitreux limite la quantité d'ions lithium pouvant être présents dans l'électrolyte solide.

Dans les années 1980 [1], les premiers micro-accumulateurs  $TiS_2//Li$  utilisent un électrolyte solide  $0,6[0,6B_2O_3,0,4Li_2O]0,4Li_2SO_4$ . Grâce à la présence de sels dopants, ce matériau est relativement riche en lithium ce qui permet d'atteindre des conductivités ioniques assez élevées de l'ordre de  $2.10^{-7} S.cm^{-1}$ . De nombreuses études portant sur les propriétés électrochimiques des électrolytes solides selon les proportions des trois composants du réseau vitreux ont depuis été réalisées. Le Tableau 1-3 synthétise les principales propriétés des matériaux d'électrolyte qui semblent les plus prometteurs puisqu'élaborés en couches minces et présentant une conductivité ionique et une stabilité chimique intéressantes.

Electrolyte	Stabilité (E vs $Li^+/Li$ )	$\sigma$ ( $S.cm^{-1}$ ) à 25°C	$E_a$ (eV)	Ref.
$Li_{2,7}PO_{3,9}$		$0,07.10^{-6}$	0,84	[37]
$Li_{2,9}Si_{0,45}PO_{1,6}N_{1,3}$	0-5,5V	$1,2.10^{-6}$	0,48	[38]
$Li_{0,29}S_{0,28}O_{0,35}N_{0,09}$	0-5,5V	$2.10^{-6}$	0,47	[39]
$Li_{2,9}PO_{3,3}N_{0,46}$	0-5,5V	$3,3.10^{-6}$	0,54	[40]
$Li_{3,3}PO_{3,9}N_{0,17}$	0-5,5V	$2,2.10^{-6}$	0,56	[37]
Thio-LiSiCON	0-5V	$2,2.10^{-6}$	0,21	[41]

Tableau 1-3 : Propriétés de quelques électrolytes solides.

Dans les années 1990, Bates et son équipe [37] mettent en avant les propriétés remarquables d'électrolytes vitreux de type  $Li_xPO_yN_z$  (usuellement notés LiPON). L'ajout d'azote dans le réseau vitreux améliore nettement la conductivité ionique d'un facteur 30 à 50 [40]. Le dépôt sous forme de film mince se fait par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de  $Li_3PO_4$  sous pression partielle d'azote. De plus, la résistivité électronique du LiPON est supérieure à  $10^{14} \Omega.cm^{-1}$  ce qui limite fortement l'autodécharge ( $< 5 \%/an$ ).

Les excellentes propriétés électrochimiques du LiPON et sa grande stabilité chimique vis-à-vis des matériaux d'électrode en ont fait le matériau d'électrolyte le plus employé dans les micro-accumulateurs. C'est également l'électrolyte qui a été choisi pour les micro-accumulateurs développés dans notre laboratoire.

En parallèle des électrolytes vitreux, des électrolytes polymères ont été développés. Les électrolytes polymères les plus courants (HPE, *Hybrid Polymer Electrolyte*) sont constitués de membranes de polymère imprégnées d'une solution de sel de lithium [18, 42]. Ces électrolytes polymères sont actuellement couramment utilisés dans les accumulateurs "classiques". Cependant, ils présentent les mêmes inconvénients que les électrolytes liquides, à savoir le risque de fuites et la formation d'une SEI (*Solid Electrolyte Interface*) à la surface des électrodes. Une seconde classe d'électrolytes polymères a donc été développée : les électrolytes polymères "solides" (SPE, *Solid Polymer Electrolyte*). Un exemple classique de ce type d'électrolyte est donné par Armand [43] qui utilise un sel de perchlorate de lithium avec un oxyde de polyéthylène (PEO). La conductivité peut être améliorée en préservant la mobilité des chaînes de polymères dans le film par l'ajout de plastifiants. Des conductivités de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> ont ainsi été atteintes [44]. Les films d'électrolytes peuvent être préparés par moulage à partir d'une solution de polymère [45], par des méthodes d'évaporation [46] ou des techniques de polymérisation *in-situ* par plasma [47]. Ces méthodes de dépôt sont isotropes et pourraient permettre de déposer l'électrolyte de façon conforme sur l'électrode texturée.

#### 2.4.4. Électrode positive

Le matériau d'électrode positive doit être un conducteur mixte, c'est-à-dire à la fois conducteur ionique et électronique. Son potentiel d'insertion et de désinsertion du lithium est choisi de manière à correspondre au mieux à l'application visée (généralement entre 2 et 4,2V). Sa capacité volumique doit être la plus élevée possible dans la plage de tension de fonctionnement choisie ce qui implique, en principe, la possibilité d'échanger un nombre important d'ions Li<sup>+</sup> par métal de transition (Figure 1-19).

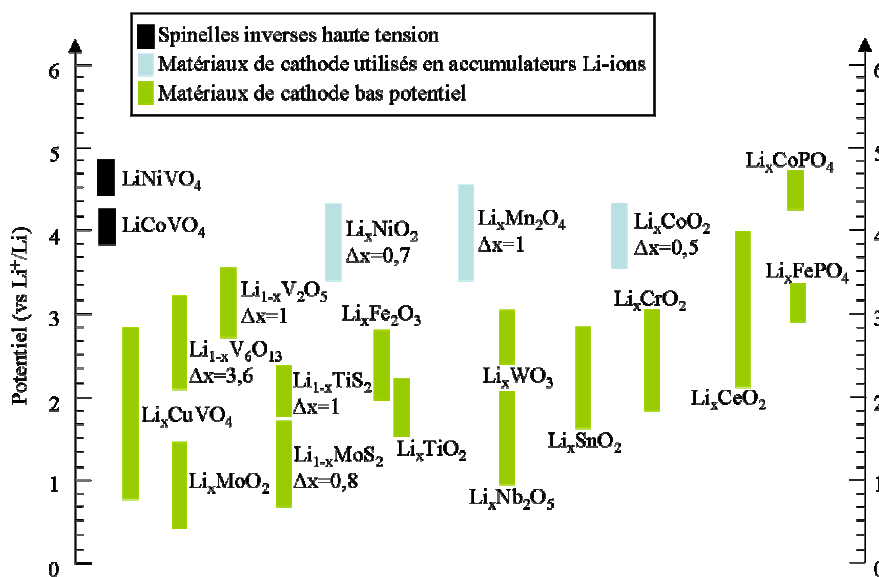


Figure 1-19 : Potentiel d'oxydoréduction de différents matériaux par rapport au lithium d'après [48].

La majorité des matériaux d'électrode positive actuellement utilisés en films minces sont déjà connus pour leurs bonnes propriétés électrochimiques en matériaux massifs. C'est le cas des oxydes et des sulfures de métaux de transition tels que  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{LiCoO}_2$  qui présentent des potentiels élevés par rapport au lithium et de faibles masses molaires (Figure 1-19 et Tableau 1-4). En 1983,  $\text{TiS}_2$  est le premier matériau à être utilisé comme matériau d'électrode positive pour microbatterie par l'équipe de Kanehori [49] qui s'est inspirée des travaux sur le  $\text{TiS}_2$  massif de structure lamellaire. Lorsqu'il est déposé par PVD, sa composition est en réalité  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  et il est obtenu sous forme amorphe. Il a aujourd'hui atteint un stade de développement avancé. Des systèmes  $\text{TiO}_y\text{S}_z$ /verre/Li cyclés entre 1,0V et 3,0V (à  $100 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ) ont présenté une capacité de  $90 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  stable sur 500 cycles correspondant à l'intercalation réversible de 1,2 lithium [50]. Ces performances ont permis d'entreprendre le développement industriel de micro-accumulateurs.

Matériau	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Densité	Réversibilité	Capacité spécifique théorique (Ah.kg <sup>-1</sup> )	Capacité volumique théorique (μAh.cm <sup>-2</sup> .μm)
Chargé					
$\text{TiS}_2$	112,01	3,27	1	239	78,2
$\text{MoS}_2$	160,06	5,06	0,8	134	67,8
$\text{V}_2\text{O}_5$	181,88	3,36	1	147	49,5
$\text{V}_6\text{O}_{13}$	513,64	3,91	3,6	188	73,4
$\text{MnO}_2$	86,94	5,03	0,5	154	77,5
$\text{NbSe}_3$	329,81	8,7	3	244	212,1
Déchargé					
$\text{LiCoO}_2$	97,87	5,16	0,5	137	70,6
$\text{LiNiO}_2$	97,63	4,78	0,7	192	91,9
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	180,82	4,28	1	148	63,4
$\text{LiFePO}_4$	157,76	3,57	1	170	60,0
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	95,89		0,8	220	

Tableau 1-4 : Propriétés des matériaux massifs d'électrode positive [51-54].

Lorsque des tensions d'alimentation supérieures à 3 V sont recherchées, il est nécessaire d'employer des oxydes comme électrode positive tels que ceux présentés dans le Tableau 1-4. De nombreuses études ont donc été réalisées pour développer ces matériaux de cathode sous forme de films minces. Après dépôt, la plupart de ces matériaux nécessitent un traitement thermique à haute température (entre 600 et 900°C) pour obtenir ces composés sous forme cristallisée, de structure identique à celle des composés massifs, permettant la diffusion du lithium. Ce traitement thermique peut néanmoins être incompatible avec l'intégration du micro-accumulateur sur un circuit électronique.

Parmi les oxydes, le matériau  $\text{LiCoO}_2$  est le composé le plus largement utilisé dans les accumulateurs. Bien qu'il n'échange réversiblement qu'environ 0,5 Li par mole de matériau, ce qui est très en dessous des valeurs en films minces du  $\text{TiS}_2$  ou du  $\text{V}_2\text{O}_5$  qui sont

respectivement d'environ 1 et 3  $\text{Li.mol}^{-1}$ , le  $\text{LiCoO}_2$  est particulièrement intéressant pour trois raisons. Tout d'abord, il présente une conductivité électronique à température ambiante relativement élevée pour un oxyde, de l'ordre de  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ . Cette valeur, souvent limitante pour les électrodes en films minces, permet d'assurer un bon fonctionnement de l'électrode, même pour des épaisseurs importantes ( $\sim 14 \mu\text{m}$  [55, 56]), et donc de fortes capacités surfaciques. D'autre part, sa tension de fonctionnement élevée ( $\sim 4,2 \text{ V}$ ) est compatible avec la tension d'alimentation de nombreux systèmes souvent conçus pour un fonctionnement avec un accumulateur Li-ion "classique" de type Graphite/ $\text{LiCoO}_2$ . Enfin, c'est un oxyde lithié sous sa forme réduite ce qui permet d'envisager la réalisation de micro-accumulateurs Li-ion, configuration nécessaire pour le passage de la soudure en ligne (*Solder Reflow* à  $260^\circ\text{C}$ ).

Dans le paragraphe suivant, les propriétés structurales et électrochimiques du matériau  $\text{LiCoO}_2$  seront décrites en détail et appuieront notre choix d'étudier ce matériau.

### 3. LiCoO<sub>2</sub>, matériau d'électrode positive

La première étude rapportant l'utilisation de ce composé comme matériau d'électrode positive a été publiée en 1980 par Mizushima et al. [57]. Aujourd'hui, grâce à sa forte capacité spécifique et à son excellente cyclabilité, LiCoO<sub>2</sub> est le matériau d'électrode positive privilégié des accumulateurs Li-ion commerciaux.

#### 3.1. Présentation structurale du LiCoO<sub>2</sub>

Il existe deux types de structures du matériau LiCoO<sub>2</sub> cristallisé à l'état déchargé. La première structure, la plus intéressante électrochimiquement et donc la plus étudiée, présente une structure lamellaire de type  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> très ordonnée [57]. Elle cristallise dans une maille rhomboédrique ( $a=2,816 \text{ \AA}$ ,  $c=14,08 \text{ \AA}$ ) appartenant au groupe d'espace  $R\bar{3}m$  (Figure 1-20a). Les atomes d'oxygène forment un empilement de type AB CB. Les octaèdres CoO<sub>6</sub> reliés par des arêtes forment des feuillets CoO<sub>2</sub>. Le lithium est présent entre ces feuillets en site octaédrique et peut y diffuser facilement (Figure 1-20b). Le volume de la maille élémentaire est de  $96,4 \text{ \AA}^3$  ( $Z=3$ ) et la densité théorique du matériau est de  $5,06 \text{ g.cm}^{-3}$  [58]. Cette structure est en principe obtenue à des températures importantes ( $> 700^\circ\text{C}$ ). Elle est donc couramment désignée comme la phase HT-LiCoO<sub>2</sub> (High Temperature LiCoO<sub>2</sub>).

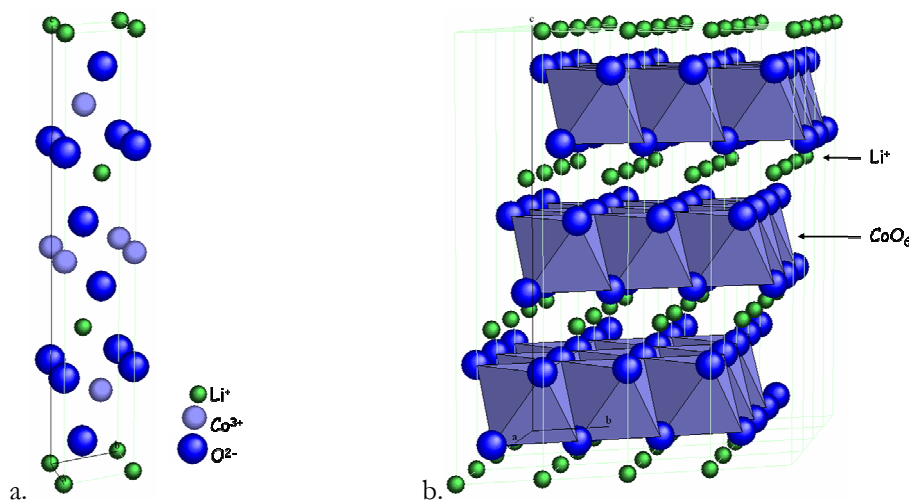
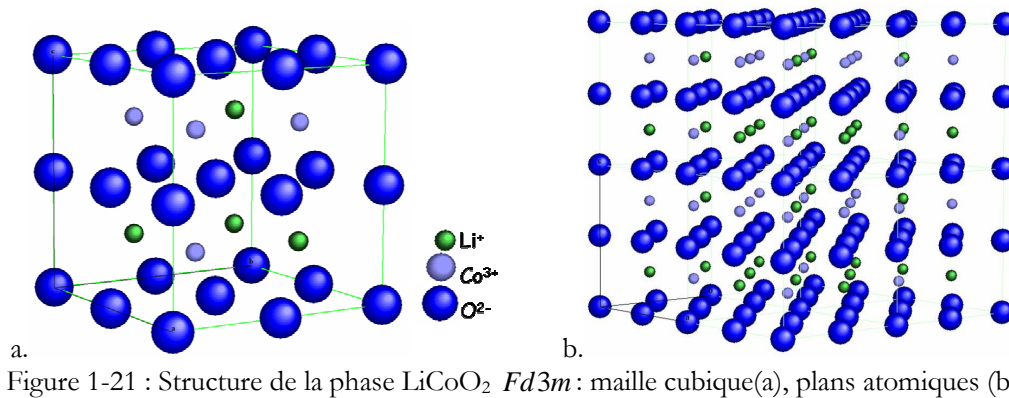


Figure 1-20 : Structure de la phase LiCoO<sub>2</sub>  $R\bar{3}m$  : maille rhomboédrique (a), plans de diffusion du lithium (b).

À cette phase très ordonnée est opposée une autre phase, obtenue lors de synthèses à moins haute température (entre  $400^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ ), moins ordonnée : la phase LT-LiCoO<sub>2</sub> (Low Temperature LiCoO<sub>2</sub>) [59-61] (Figure 1-21a). Le sous-réseau d'oxygène reste identique mais les cations se répartissent différemment. Dans cette phase LT-LiCoO<sub>2</sub>, environ 6 % des atomes de cobalt sont dans des sites octaédriques du lithium et inversement. Il en résulte la présence de couches de cations dans le plan (a, b) composées alternativement de 75 % de cobalt-25 % de lithium et 25 % de cobalt-75 % de lithium [62] (Figure 1-21b). De ce fait, cette phase cubique ( $a=7,8 \text{ \AA}$ ) s'apparente à une phase spinelle et peut être indexée dans le groupe d'espace  $Fd3m$ .



Ces deux phases se distinguent en diffraction des rayons X par le dédoublement de deux pics lors du passage de la phase cubique à la phase rhomboédrique (Figure 1-22). La réflexion (222) de la phase  $Fd\bar{3}m$  se scinde en deux réflexions (006) et (012) dans le diagramme de la phase  $R\bar{3}m$ . Il en va de même pour la réflexion (440) du système cubique qui se scinde en (018) et (110) dans le système rhomboédrique. Cependant, la distinction entre ces deux phases n'est pas toujours aisée par cette technique. C'est la spectroscopie Raman qui permet alors de différencier clairement les deux types de structure [63-65]. En effet, l'analyse des facteurs de groupe donne la représentation irréductible des modes de vibration pour les deux phases. Les représentations irréductibles de la phase rhomboédrique et de la phase cubique sont respectivement  $2A_{2u} + 2E_u + A_{1g} + E_g$  et  $5F_{1u} + A_{1g} + E_g + 2F_{2g}$  où seuls les modes *gerade* sont visibles en Raman, les modes *ungerade* étant visibles en Infra-Rouge. La phase cubique présentera donc quatre raies en spectroscopie Raman contre deux pour la phase rhomboédrique (Figure 1-23a). Les deux modes actifs en Raman de la phase rhomboédrique  $A_{1g}$  et  $E_g$  correspondent respectivement à l'élongation de la liaison O-Co (selon l'axe  $c$ ) et à la déformation de la liaison O-Co-O (perpendiculairement à l'axe  $c$ ) (Figure 1-23b).

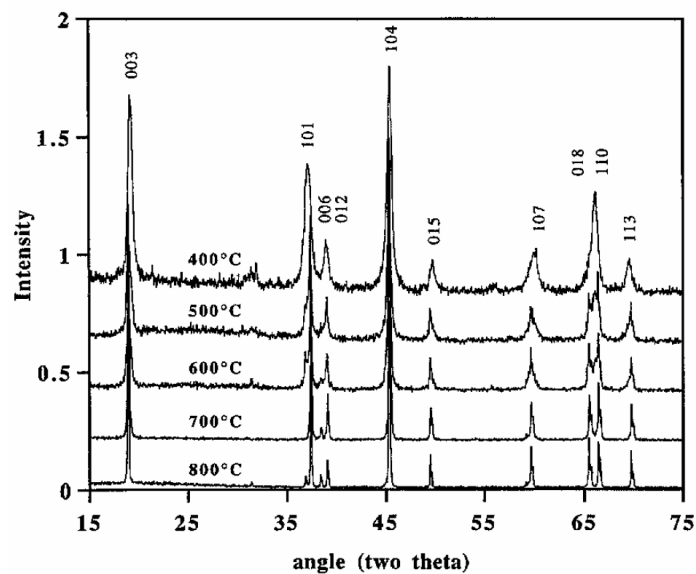


Figure 1-22 : Diagramme de diffraction des rayons X (Cu  $K\alpha$ ) du  $\text{LiCoO}_2$  obtenu par co-précipitation Li-Co et traité thermiquement 2h à différentes températures [59].

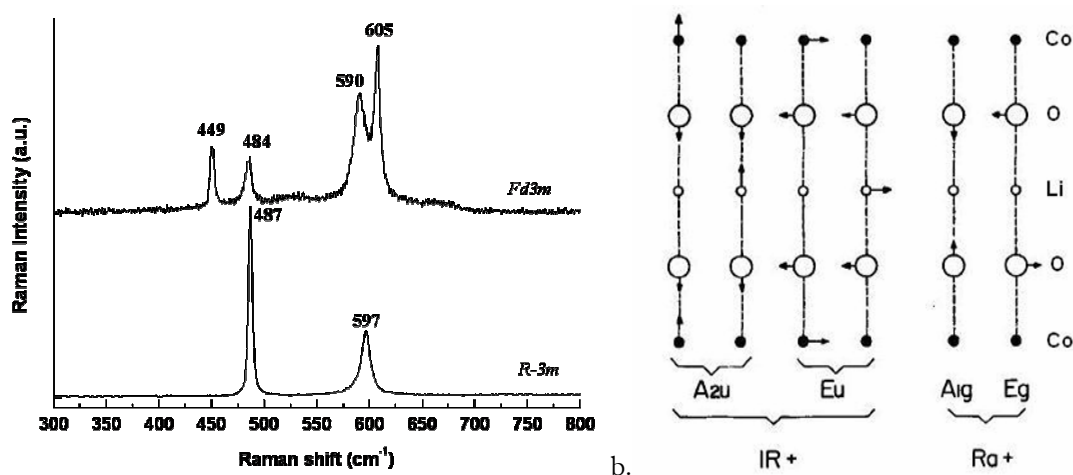


Figure 1-23 : Diagramme obtenu par spectroscopie Raman pour les phases  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  et  $Fd\bar{3}m$  (a) [66], déplacements atomiques de la phase rhomboédrique correspondant aux modes actifs en IR et en Raman (b) [63].

### 3.2. Propriétés électrochimiques du $\text{LiCoO}_2$

La structure très ordonnée de la phase  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  lui confère des propriétés électrochimiques remarquables. Le lithium est extrait réversiblement principalement autour de 3,93 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Le recouvrement en potentiel des pics d'insertion et de désinsertion traduit le caractère globalement monphasé de la réaction (Figure 1-24).

À contrario, les pics de courant décalés en réduction et en oxydation de la phase  $Fd\bar{3}m$  (respectivement à 3,45 et 3,75 V) [60] et leur manque de recouvrement en potentiel semblent indiquer un processus d'insertion/désinsertion biphasé (Figure 1-24). Du fait de ce bas potentiel électrochimique, certains auteurs [67] s'attendaient à obtenir une meilleure stabilité par rapport à l'électrolyte organique avec la phase  $Fd\bar{3}m$  qu'avec la phase  $R\bar{3}m$  [67]. Cependant, cette meilleure stabilité n'a pas été démontrée. Une étude de Garcia [61] montre même une moins bonne tenue au cyclage de la phase  $Fd\bar{3}m$  comparée à la phase  $R\bar{3}m$ . La phase  $Fd\bar{3}m$  présente une importante chute de rendement faradique lors du cyclage, principalement au-delà de 0,3 Li extrait.

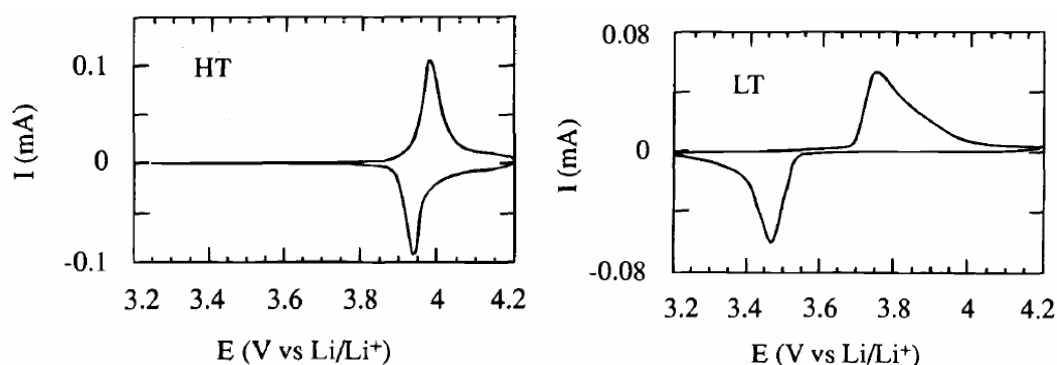


Figure 1-24 : Voltamétrie cyclique obtenue pour les phases  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  (HT) et  $Fd\bar{3}m$  (LT) ( $40 \mu\text{V.s}^{-1}$ ) [60].

Compte tenu de la mauvaise tenue au cyclage de la phase cubique, il apparaît donc important de réussir à synthétiser un matériau d'électrode comportant une phase  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  pure. En effet, la phase rhomboédrique  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  peut désinsérer réversiblement jusqu'à 0,5 Li [68]. Sur la courbe galvanostatique de la phase  $R\bar{3}m$  trois plateaux sont visibles :  $a$ ,  $b$  et  $c$  (Figure 1-25). Le plateau  $a$ , à 3,93 V, correspond à la coexistence de deux phases rhomboédriques I et II (Figure 1-26).

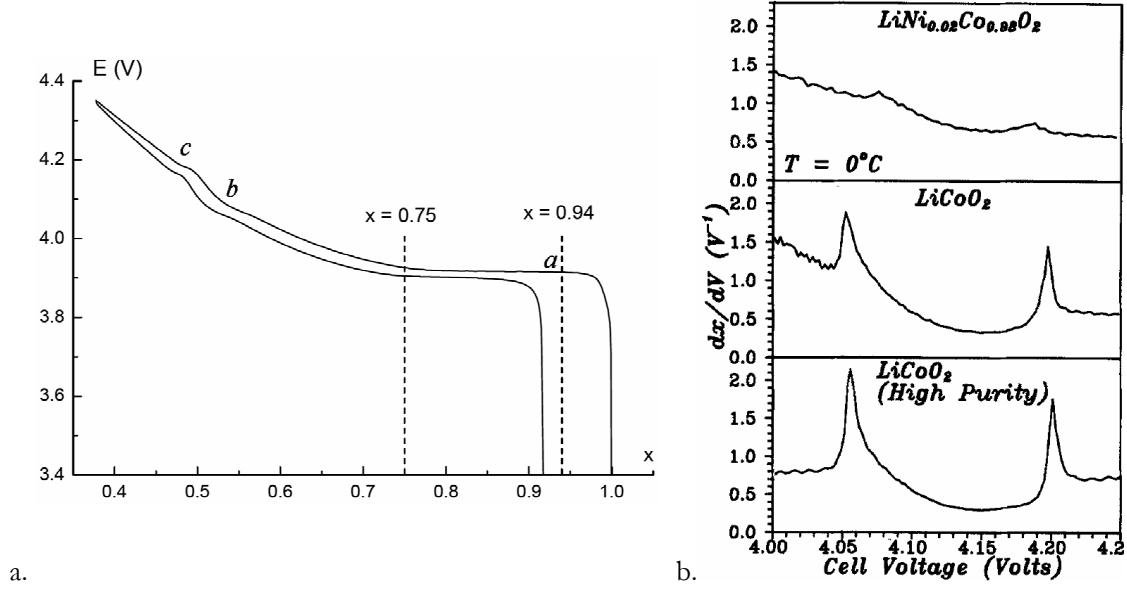


Figure 1-25 : Courbe galvanostatique d'un accumulateur Li/ $\text{LiCoO}_2$  (a) [69], dérivée de la composition  $x$  en fonction du potentiel à proximité des plateaux  $b$  et  $c$  (b) [70].

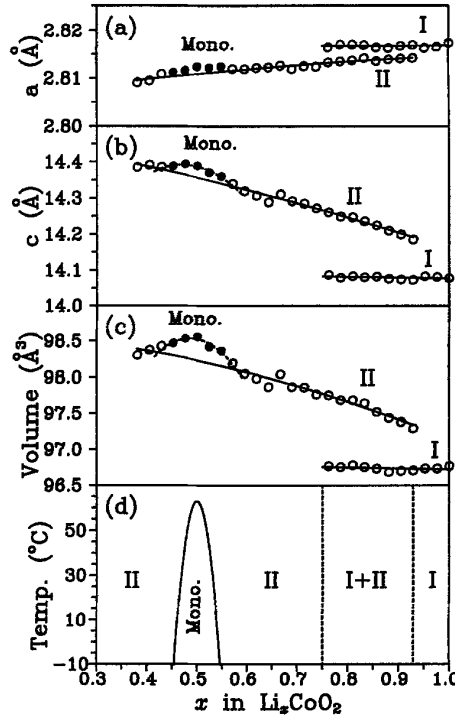


Figure 1-26 : Évolution des paramètres de maille de la phase  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  en fonction de la concentration en lithium  $x$  dans le matériau [68].



Lors de l'extraction du lithium, la répulsion électrostatique entre les feuillets  $\text{CoO}_2$  augmente. La maille subit donc une dilatation selon l'axe  $c$  liée à l'écartement des feuillets. Cette dilatation se traduit sur le diagramme de diffraction des rayons X par une modification graduelle du pic (003) duquel naît un nouveau pic à un angle plus petit [69]. La présence simultanée de ces deux pics traduit la transition du premier ordre avec la coexistence des phases I et II. À partir de 0,25 Li extrait, la phase rhomboédrique initiale I a disparu au profit de la phase rhomboédrique II. L'élongation de la maille selon l'axe  $c$  continue jusqu'à 0,45 Li extrait correspondant au plateau  $b$  à 4,05 V [70]. À 4,05 V (plateau  $b$ ), une transition ordre-désordre de l'arrangement des ions lithium se produit avec un passage de la phase rhomboédrique II à une phase monoclinique  $\text{C2/m}$  [71]. L'augmentation du paramètre de maille  $c$  continue jusqu'à 4,12 V qui correspond à 0,5 Li extrait, c'est-à-dire au milieu de la phase ordonnée. À 4,17 V (plateau  $c$ ), une nouvelle transition ordre-désordre se produit pour reformer la maille rhomboédrique II. Ces deux plateaux sont clairement visibles sous la forme de deux pics en représentation  $dx/dV$  (Figure 1-25b). L'intensité de ces deux pics et la profondeur du puit traduisent la pureté du matériau. Ainsi, la substitution de 0,02 cobalt par du nickel entraîne une quasi disparition de ces deux pics alors qu'un  $\text{LiCoO}_2$  de grande pureté présente deux pics intenses avec une profondeur de puit importante [70]. Tout au long de la désinsertion du lithium, une légère diminution du paramètre de maille  $a$  est observée due à l'oxydation progressive du  $\text{Co}^{\text{III}}$  en  $\text{Co}^{\text{IV}}$ , de plus petite taille, qui entraîne une augmentation de la covalence des liaisons Co-O. Amatucci et al. [72] ont réalisé une étude de diffraction des rayons X *in-situ* jusqu'à la désinsertion complète du lithium. Ils ont ainsi montré qu'au-delà de 4,2 V, la maille rhomboédrique subit une chute drastique du paramètre de maille  $c$  jusqu'à une conversion graduelle en maille monoclinique à partir de 0,78 Li désinséré. La présence du système biphasé se prolonge jusqu'à 0,85 Li extrait où seule la maille monoclinique subsiste. À 0,96 Li extrait, une nouvelle chute du paramètre  $c$  traduit la réapparition d'une nouvelle phase rhomboédrique. À 5,2 V, tout le lithium a été extrait et seule cette phase rhomboédrique subsiste. Il s'agit d'une phase de haute cristallinité  $\text{CoO}_2$  ayant une structure O1 (périodicité 1 des feuillets  $\text{CoO}_2$ ) contrairement à la phase  $\text{LiCoO}_2$  qui présente une structure O3 (périodicité 3 des feuillets  $\text{CoO}_2$ ).

Pour ces phases pauvres en lithium, les feuillets  $\text{CoO}_2$  sont si proches que du cobalt peut alors migrer des feuillets vers l'espace inter-feuillets. Une fois dans l'espace inter-feuillets, le cobalt n'est plus mobile et crée un point de soudure irréversible entre les feuillets  $\text{CoO}_2$  adjacents. Ces migrations dans l'espace inter-feuillets entraînent la perte du caractère lamellaire de la structure et rend impossible la réinsertion de lithium sur ces sites octaédriques occupés par du cobalt. Ce phénomène explique pourquoi le matériau  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  est en général cyclé entre 3 V et 4,2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , ce qui correspond à 0,5 lithium échangés et une capacité théorique de  $137 \text{ mAh.g}^{-1}$ .

Les résultats discutés jusqu'ici ont été obtenus à partir de  $\text{LiCoO}_2$  sous forme de poudre. Dans le cas des films minces, la synthèse implique un dépôt et un recuit à haute température qui induisent en général une orientation préférentielle. Elle va dépendre de la technique de dépôt, de la nature du substrat et de l'épaisseur des films obtenus [73-78]. Ainsi, Bates et al. [74] ont étudié l'influence de l'épaisseur de dépôt sur des films minces

recuits à 700°C déposés par pulvérisation magnétron RF sur des substrats  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou Si recouverts de collecteurs de courant Pt ou Au. Les films déposés de plus faible épaisseur ( $\sim 0,5 \mu\text{m}$ ) présentent une orientation préférentielle (003) alors que les films d'épaisseur plus importante ont une orientation (101) et (104). En effet, selon les cas, le matériau aura tendance à minimiser soit l'énergie de surface et donc à adopter une orientation (003), soit à limiter les contraintes volumiques (orientation (101) ou (104)). Le type d'orientation des cristaux par rapport au substrat a une importance toute particulière dans le cas des films minces. En effet, elle va influencer sur les performances électrochimiques du matériau en favorisant ou non les chemins de diffusion du lithium. Une étude de Xie [78] rapporte l'évolution du coefficient de diffusion du lithium déterminé par différentes méthodes (GITT, PITT, EIS, CV) à différents états de charge dans des couches de  $\text{LiCoO}_2$  déposées par pulvérisation magnétron RF sur un substrat Au avec un recuit à 700°C (Tableau 1-5). Les films présentent des orientations (003) et/ou (104).

Pics principaux de DRX	$\tilde{D}_{\text{Li}}$ par GITT ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )			$\tilde{D}_{\text{Li}}$ par PITT ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )		
	(003)	(003/104)	(104)	(003)	(003/104)	(104)
$\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$	$1.9 \times 10^{-12}$	$2.9 \times 10^{-11}$	$3.2 \times 10^{-11}$	$1.6 \times 10^{-13}$	$7.1 \times 10^{-12}$	$1.8 \times 10^{-11}$
$\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$	$6.2 \times 10^{-13}$	$6.0 \times 10^{-12}$	$2.8 \times 10^{-11}$	$1.5 \times 10^{-13}$	$5.4 \times 10^{-12}$	$1.2 \times 10^{-11}$
$\text{Li}_{0.7}\text{CoO}_2$	$6.0 \times 10^{-13}$	$2.5 \times 10^{-12}$	$7.1 \times 10^{-12}$	$2.2 \times 10^{-13}$	$1.0 \times 10^{-12}$	$3.3 \times 10^{-12}$
$\text{Li}_{0.8}\text{CoO}_2$	$6.4 \times 10^{-14}$	$3.5 \times 10^{-13}$	$2.2 \times 10^{-12}$	$3.2 \times 10^{-13}$	$2.0 \times 10^{-12}$	$6.8 \times 10^{-11}$

Pics principaux de DRX	$\tilde{D}_{\text{Li}}$ par EIS ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )			$\tilde{D}_{\text{Li}}$ par CV ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )		
	(003)	(003/104)	(104)	(003)	(003/104)	(104)
$\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$	$1.6 \times 10^{-10}$	$5.8 \times 10^{-10}$	$6.0 \times 10^{-9}$	$6.4 \times 10^{-13}$	$1.2 \times 10^{-12}$	$7.7 \times 10^{-11}$
$\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$	$5.4 \times 10^{-11}$	$2.7 \times 10^{-10}$	$4.8 \times 10^{-9}$			
$\text{Li}_{0.7}\text{CoO}_2$	$7.4 \times 10^{-11}$	$5.0 \times 10^{-10}$	$1.6 \times 10^{-9}$			
$\text{Li}_{0.8}\text{CoO}_2$	$7.1 \times 10^{-12}$	$1.2 \times 10^{-11}$	$2.6 \times 10^{-10}$			

Tableau 1-5 : Évolution du coefficient de diffusion du lithium  $\tilde{D}_{\text{Li}}$  pour différents états de charge dans les films minces présentant différentes orientations préférentielles [78].

Une meilleure diffusion du lithium est observée dans les couches présentant une orientation (104) pouvant aller jusqu'à deux décades de différence selon l'état de charge. La Figure 1-27, publié par Xia [77], montre une vue schématique des plans de diffusion du lithium par rapport à la direction du courant dans le micro-accumulateur (surface du collecteur de courant). Dans le cas de l'orientation (110), les plans du lithium sont alignés perpendiculairement au collecteur de courant ce qui favorise une diffusion rapide. Les orientations (101) et (104) sont quant à elles légèrement inclinées par rapport à la direction du flux de courant ce qui reste très favorable à la diffusion du lithium. Dans le cas de l'orientation (003) en revanche, les plans de diffusion sont parallèles à la surface du collecteur de courant, le lithium devrait donc traverser les feuillets de  $\text{CoO}_2$  ce qui tendrait à bloquer sa diffusion. Cependant, Xia a observé que même si l'orientation (104) (collecteur de courant Au) permet d'accéder à une meilleure capacité spécifique initiale, celle-ci chute très rapidement au cours du cyclage alors que le matériau orienté (003) (collecteur de courant Pt) présente une meilleure stabilité [77]. Plusieurs hypothèses sont envisagées pour expliquer ce phénomène.

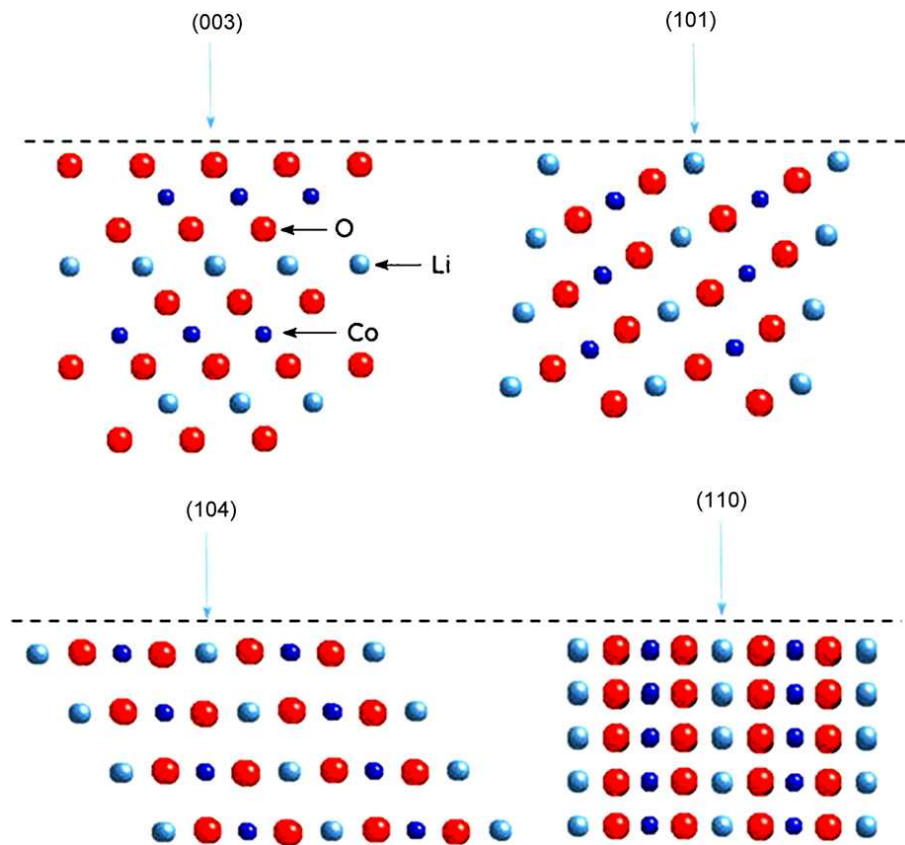


Figure 1-27 : Illustration des orientations préférentielles des grains de  $\text{LiCoO}_2$  par rapport à la direction du flux de courant dans le micro-accumulateur [77].

Selon Xia et al., la diffusion dans le cas d'une orientation (003) pourrait se faire, non plus au sein des grains de matériau, mais au niveau des joints de grains. Ce phénomène induirait de plus faibles contraintes volumiques au niveau des interfaces ce qui expliquerait cette meilleure tenue en cyclage obtenue pour le matériau (003). Dans ce cas, la taille des grains deviendrait alors un paramètre majeur dans le contrôle de la diffusion du lithium. Ce type de mécanisme aux joints de grains avait déjà été proposé par Bates [74] pour des dépôts réalisés sur un collecteur de courant Pt ou Au par pulvérisation magnétron RF et recuits à  $700^\circ\text{C}$ .

Cependant, même si ces résultats sont très intéressants, ils sont à considérer avec précaution puisque beaucoup d'autres paramètres comme la pureté du matériau, sa cristallinité ou encore sa stœchiométrie jouent aussi un rôle primordial sur les performances électrochimiques.

### 3.3. Méthodes de synthèse du $\text{LiCoO}_2$

#### 3.3.1. Synthèse du $\text{LiCoO}_2$ sous forme de poudre

##### 3.3.1.1. Synthèse par voie solide

Le matériau d'électrode positive  $\text{LiCoO}_2$  est donc étudié sous forme de poudre depuis les années 1980 [57] et sa synthèse est en général réalisée par réactions entre solides. Elle consiste en une alternance de traitements thermiques et de broyages répétés à partir de précurseurs tels que des sels de lithium ( $\text{LiOH}$  [68],  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [69, 79, 80]) et des sels de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  [68, 69],  $\text{CoCO}_3$  [79, 80]). Le broyage de ces précurseurs permet l'homogénéisation du mélange et la phase électrochimiquement active  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  est formée lors du traitement thermique sous air à haute température ( $> 800^\circ\text{C}$ ). Certains auteurs [69, 81] préconisent l'alternance de broyages et de recuits pour améliorer les propriétés du matériaux et obtenir une poudre plus fine. Cette technique de synthèse est actuellement la plus utilisée pour la production du matériau à l'échelle industrielle même si elle nécessite un apport énergétique considérable.

##### 3.3.1.2. Synthèse par voie chimique

De nombreuses techniques de synthèse de poudre de  $\text{LiCoO}_2$  différentes de la voie solide-solide ont été développées. Dans cette partie, nous nous concentrerons sur la description de deux techniques prometteuses : la synthèse sol-gel et la synthèse hydrothermale, utilisées dans la suite de ce travail.

##### 3.3.1.2.1. Synthèse sol-gel

Ces dernières années, les chercheurs se sont particulièrement intéressés à la synthèse par voie sol-gel. Le principal avantage de cette méthode est avant tout de parvenir à un mélange intime et homogène des différents ions métalliques. Elle est très étudiée pour la synthèse d'oxydes de lithium de type  $\text{LiM}_x\text{O}_y$  tels que  $\text{LiNiO}_2$  [82-84],  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [85, 86] et  $\text{LiCoO}_2$ .

Le principe de la synthèse par voie sol-gel consiste à dissoudre les précurseurs (sels de cobalt et de lithium) dans un solvant (le plus souvent aqueux ou alcoolique) en présence d'un agent chélatant. Différentes conditions de synthèse rapportées dans la littérature pour le  $\text{LiCoO}_2$  sont données dans le Tableau 1-6. Les méthodes décrites dans ce tableau dérivent de la méthode Pechini [87] développée pour la synthèse de titanates et de niobates en 1967. La principale différence est que la méthode Pechini passe par un état solide de type mousse de polymère avant le traitement thermique final alors que dans les méthodes présentées ci-dessous le traitement thermique est directement effectué sur le gel. L'agent chélatant le plus souvent employé est un acide organique même si d'autres études proposent l'utilisation d'éthylène glycol [88] ou de triéthanolamine [89]. Soltanmohammad et al. [89] ont d'ailleurs obtenu de meilleures cristallisations avec l'acide acrylique et le triéthanol amine qu'avec les acides oxalique et citrique plus couramment utilisés. Lors de la phase de chauffage, accompagnée ou non d'une évaporation, l'agent chélatant va polymériser pour former un réseau organique dans lequel les cations métalliques vont se répartir de manière homogène (Figure 1-28).

Précurseurs	Chélatant	M : Chélatant	pH	Chauffage	Calcination	Réf.
Succinique						
LiOH   Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Oxalique		4-8	60-150°C	900°C 6h	[90]
	Malique					
	Tartrique					
LiNO <sub>3</sub> Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PAA	1 :0.5-1 :2	1-2	70-80°C 24h	300°C 1h + 400-650°C 1h	[91]
LiNO <sub>3</sub> Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Maléique	1 :0.75-1 :2	4.5-5.5	70-80°C 24h	400°C 1h + 500-700°C	[92]
LiOAc   Co(OAc) <sub>2</sub>	Citrique			140°C	550-750°C 10h	[93]
LiNO <sub>3</sub> Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PAA	1 :1	1-2	80°C	600-800°C 10h	[94]
LiOAc   Co(OAc) <sub>2</sub>	Acrylique			70-80°C	450°C 1h + 500-900°C 10h	[95]
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Citrique	1 :1	3-4	80°C	600°C 6h + 850°C 20h	[96]
LiNO <sub>3</sub> Co(OAc) <sub>2</sub>	EG			120°C 24h	400-900°C 5h	[88]
LiNO <sub>3</sub> Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Citrique	1 :2	5-5.5	80°C	600°C 12h	[97]
LiNO <sub>3</sub> Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Citrique			80°C	700°C 24h	[98]
LiNO <sub>3</sub> Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	TEA	1 :0.5-1 :2		90°C	250°C 6h + 400-1100°C 12h	[89]

Tableau 1-6 : Conditions de synthèse rapportées dans la littérature (Aq : aqueux, Al : alcool, M : total des ions métalliques, PAA : Polyacide acrylique, EG : éthylène glycol, TEA : triéthanolamine).

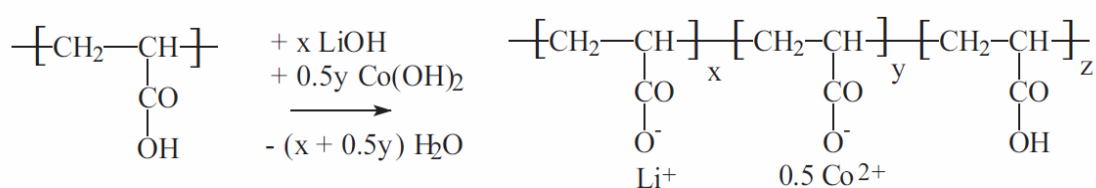


Figure 1-28 : Représentation schématique de la formation du réseau organique à base d'acide polyacrylique PAA et d'hydroxydes métalliques [99].

La méthode sol-gel permettant un mélange intime et homogène des ions lithium et cobalt, elle facilite la cristallisation. De ce fait, la température de calcination nécessaire pour former LiCoO<sub>2</sub> est diminuée et la formation d'une phase proche de la structure idéale  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> est facilitée. Les études [89, 91, 100] ont montré l'importance de l'agent chélatant dans le processus sol-gel. En effet, des concentrations d'agent chélatant trop faibles n'induisent pas une bonne répartition des ions ce qui limite la cristallisation aux faibles températures. Une montée à haute température similaire à la voie solide est alors nécessaire pour synthétiser le matériau et les avantages de la voie sol-gel ne sont plus visibles. D'autre part, lors de la

calcination, la plupart des agents chélatants utilisés présentent une décomposition exothermique. Celle-ci permet d'apporter une énergie supplémentaire lors du traitement thermique. Cependant, une étude de Sun et al. [82] sur la synthèse sol-gel du  $\text{LiNiO}_2$  montre qu'une concentration d'agent chélatant (ici le polyvinylbutyral PVB) trop importante est néfaste à une bonne cristallisation. Un excès de PVB entraîne une augmentation brutale de la température locale sur un temps court qui favorise la décomposition du PVB en gaz carbonés CO et  $\text{CO}_2$ . Cette modification subite de l'atmosphère gazeuse diminue la pression partielle en  $\text{O}_2$  nécessaire à la formation de l'oxyde  $\text{LiNiO}_2$ .

D'autre part, le pH apparaît comme un paramètre primordial dans la formation du gel. La plupart des synthèses sont effectuées à pH acide. Oh et al. [92] ont observé une précipitation des précurseurs lorsque le pH de la solution sortait de la gamme 4,5-5,5. Ils en ont conclu que le pH contrôlait la dissociation des fonctions carboxyliques de l'agent chélatant (ici l'acide maléique). Un mauvais contrôle du pH lors de la phase de chauffage inhibe la répartition des ions métalliques dans le réseau organique [92, 100] et donc limite la bonne cristallisation du matériau. Certains auteurs préconisent l'utilisation d'un dispersant comme le Tween 80 [101] ou l'hydroxypropylcellulose [102] pour améliorer la répartition des ions métalliques dans le réseau organique. Khomane et al. [101] ont montré une homogénéisation des tailles de particules avec l'utilisation du Tween 80 menant à de meilleures performances électrochimiques (capacité presque doublée avec l'utilisation du tensioactif).

Des études plus atypiques proposent une amélioration de la voie sol-gel "classique". Ding et al. [103] présentent un procédé de polymérisation non plus par chauffage mais par radiation  $\gamma$ . L'équipe de Li [99] propose quant à elle le séchage du gel par spray ce qui permettrait de mieux contrôler le séchage du gel et donc la taille des particules et l'homogénéité de la poudre obtenue.

La voie sol-gel s'avère aussi particulièrement utile pour des matériaux plus complexes tels que  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{etc.})\text{O}_2$  [104-106] puisqu'elle évite la formation de particules d'oxydes simples tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui ne participent ensuite plus à la réaction de synthèse. Fey et al. [105, 107, 108] ont notamment travaillé sur la synthèse du composé  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  à partir de nitrates métalliques et de différents acides organiques (maléique, tartarique, citrique). Julien [106] rapporte la synthèse d'un composé  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$  par voie sol-gel à base d'acétates métalliques et d'acide citrique. Il obtient une phase bien cristallisée et sans impureté à partir de  $700^\circ\text{C}$  contre  $800$  à  $900^\circ\text{C}$  pour la synthèse en voie solide. D'autres oxydes mixtes comme le  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$  [104] ou le  $\text{Li-M-Mn-O}$  (avec  $\text{M}=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Ti}$ ) [109] ont aussi été synthétisés avec succès grâce à cette voie de synthèse.

## 3.3.1.2.2. Synthèse hydrothermale

La première étude de synthèse hydrothermale fut rapportée par Shafthual en 1845 [110] pour la préparation de fines particules de quartz. Depuis, la synthèse de nombreux silicates, hydroxydes et oxydes par voie hydrothermale a été étudiée. La première industrialisation de cette technique démarre dans l'année 1900 avec le procédé Bayer qui est toujours aujourd'hui la principale technique d'extraction de l'alumine à partir de la bauxite. L'évolution des matériaux et des techniques de synthèse hydrothermale est donnée dans le Tableau 1-7. Les années 1970-1980 marquent un tournant avec le développement au Japon et aux USA des procédés hydrothermaux "multi-énergie".

Area	Period	Example, materials applied
1. Hydrometallurgy	1900	Sulphate ore, oxide ore
2. Crystal synthesis, growth	1940	Quartz, oxides, sulphides fluorides, layered compounds
3. Fire crystals with controlled composition, size and shape	1970	PZT, ZrO <sub>2</sub> , PSZ, BaTiO <sub>3</sub> , hydroxyapatite
4. Whiskers	1980	Hydroxyapatite, Mg-sulphate, K-titanate
5. Crystalline films (thin, thick)	1980	BaTiO <sub>3</sub> , LiNbO <sub>3</sub> , ferrite, carbon, LiNiO <sub>2</sub>
6. Hydrothermal etching	1980	Oxides, non-oxides
7. Hydrothermal machining	1980	Oxides, non-oxides
8. Combination with electro-, photo-, mechano-, electrochemical, etc.	1970–1980	Synthesis, alternation, coating, modification
9. Organic- or biomaterials	1980	Hydrolysis, wet-combustion, extraction, polymerization, decomposition, remediation
10. Solvothermal process	1980	Synthesis, extraction, reaction
11. Continuous process	1990	Synthesis, extraction, decomposition
12. Patterning	2000	Synthesis and fixing

Tableau 1-7 : Développement du procédé de synthèse hydrothermale [110].

L'utilisation du procédé hydrothermal pour la synthèse de poudres de LiCoO<sub>2</sub> a été motivée par la nécessité d'effectuer des recuits à haute température (> 800°C) lors de la synthèse par voie solide. La voie hydrothermale permet de s'affranchir de cette étape de recuit et d'obtenir des poudres fines (de 50 à 200 nm) et homogènes à des températures beaucoup plus basses, entre 160 et 200°C [111-114]. La synthèse est réalisée dans une enceinte autoclave et les précurseurs sont un sel ou un hydroxyde de cobalt (Co(OH)<sub>2</sub> [111], CoCl<sub>2</sub> [112, 114], Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [113]) dissous dans une solution très alcaline d'hydroxyde de lithium LiOH (3 à 12 mol.L<sup>-1</sup>). L'action de la base LiOH peut être renforcée par l'ajout d'une base forte de type KOH ou NaOH [112] et/ou d'un agent oxydant de type peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [113, 114]. En l'absence d'additif oxydant, la réaction d'oxydation semble avoir lieu grâce à l'oxygène du ciel gazeux de l'enceinte autoclave. L'obtention d'une bonne cristallisation nécessite des temps de synthèse généralement longs de 5 à 48h. Burukhin et al. [113] rapportent l'obtention de LiCoO<sub>2</sub> pur à 150°C avec un temps de synthèse de 30mn mais le matériau présente des propriétés médiocres et les meilleurs matériaux sont obtenus à 230°C pendant 6h. Plusieurs groupes [113, 114] rapportent l'utilisation d'un agent oxydant de type peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Qian et al. [114] ont montré que l'augmentation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tend à favoriser la formation d'une phase LiCoO<sub>2</sub> sans impureté de type oxyde Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ils ont aussi montré qu'une augmentation de la température de 160°C à 200°C tend à limiter la présence d'impuretés Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> jusqu'à obtenir une phase pure à 200°C. Cependant, au-delà de 200°C, l'impureté de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

réapparaît. Ils attribuent ce phénomène à l'augmentation de la pression dans l'enceinte autoclave, induit par l'augmentation de la température. Une pression plus importante tendrait à stabiliser des phases plus compactes comme le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  plutôt que des phases étendues avec un paramètre de maille selon l'axe  $c$  important comme le  $\text{LiCoO}_2$ . Chang et al. [115] s'affranchissent du paramètre pression et rapportent la synthèse de poudre de  $\text{LiCoO}_2$  en température (de 130 à 200°C) en utilisant un montage à reflux sous  $\text{O}_2$ . Néanmoins, les temps de synthèse sont longs (obtention d'une phase sans impuretés après 48h) et les performances électrochimiques restent insuffisantes (conservation de la capacité de seulement 38 % à 100 cycles). À l'inverse, Shin et al. [116] ont rapporté des résultats sur une synthèse très rapide (de l'ordre de la minute) en travaillant en fluide supercritique. Cependant, cette technique nécessite d'atteindre des pressions de l'ordre de 300 bars et des températures de 400°C ce qui semble difficilement transposable en milieu industriel.

### 3.3.2. Synthèse du $\text{LiCoO}_2$ sous forme de films minces

#### 3.3.2.1. Élaboration par dépôt sous vide

La majorité des synthèses de films minces de  $\text{LiCoO}_2$  est actuellement réalisée par dépôt physique en phase vapeur (PVD). Cette méthode consiste à vaporiser le matériau à basse pression et à le condenser sur le substrat. La basse pression permet d'obtenir un libre parcours moyen des particules important. Les deux méthodes les plus développées pour les films minces de  $\text{LiCoO}_2$  sont le dépôt laser pulsé (PLD) et la pulvérisation cathodique radiofréquence. Pour le dépôt par PLD, des impulsions laser sont envoyées sur la cible pour permettre l'évaporation du matériau. Le substrat est chauffé pendant le dépôt entre 500°C [117] et 600°C [77] pour obtenir la phase  $R\bar{3}m$   $\text{LiCoO}_2$  bien cristallisée. Dans le cas de la pulvérisation cathodique radiofréquence, un plasma d'argon est créé dans l'enceinte de dépôt et les ions  $\text{Ar}^+$  bombardent mécaniquement la cible de matériau. L'obtention de la phase  $R\bar{3}m$   $\text{LiCoO}_2$  nécessite alors un recuit supplémentaire entre 500°C et 800°C. Ces montées à haute température, que ce soit pendant le dépôt pour la PLD ou après pour la pulvérisation cathodique RF, sont peu compatibles avec l'intégration des micro-accumulateurs sur un circuit électronique.

Liao [118] a publié une étude sur l'influence de la température de recuit sur le comportement électrochimique de films de  $\text{LiCoO}_2$  (104) déposés par pulvérisation cathodique radiofréquence sur un substrat  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Pt}$  chauffé à 250°C. Il montre une amélioration de la capacité et de la tenue au cyclage avec la température de recuit qu'il attribue à une augmentation de la cristallinité. Kim [119] présente des résultats similaires avec une cristallinité nettement améliorée pour des températures supérieures à 800°C quelle que soit l'atmosphère de dépôt utilisée (sous oxygène ou sous argon). Ce comportement est attribué à une cristallisation partielle dans le système  $R\bar{3}m$ , le reste du film étant amorphe ou dans le système  $Fd3m$ . Plusieurs équipes parviennent à améliorer la cristallinité des couches obtenues par pulvérisation cathodique magnétron RF, et donc les performances électrochimiques associées, en déposant le matériau sur un substrat chauffé entre 100 et 500°C (sur substrat  $\text{Si}/\text{Pt}$  ou  $\text{Si}/\text{Mo}$  [120] ou sur substrat  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Au}$  [121]) ou en augmentant la puissance imposée à la cible ce qui permet d'augmenter indirectement la température du substrat (sur acier inoxydable 316 [122]). Cependant, même avec une



densité de puissance importante de  $7,5 \text{ W.cm}^{-2}$ , les films obtenus présentent une chute rapide de la capacité en cyclage après seulement 25 cycles entre 3 et 4,2 V. Malgré l'amélioration de la cristallinité, les performances électrochimiques des films restent insuffisantes si l'étape de recuit est supprimée. De plus, cette technique de dépôt semble difficilement adaptable à des substrats texturés puisqu'elle induit des effets d'ombrage importants.

La technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) présente elle l'avantage d'être isotrope. Elle consiste à vaporiser une solution de précurseurs (classiquement des organométalliques dans le cas du  $\text{LiCoO}_2$ ) à haute température. Des résultats de dépôts par CVD ont été rapportés par Cho et al. [123]. Une solution de précurseurs d'organométalliques de TMHD (2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionate ( $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$ )) et de THF (tétrahydrofurane ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ )) est vaporisée à  $260^\circ\text{C}$  et transportée par un gaz vecteur d'azote. Le substrat  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Pt}$  est chauffé à  $450^\circ\text{C}$ . Les films de  $\text{LiCoO}_2$  déposés, d'orientation préférentielle (003), présentent des épaisseurs relativement faibles ( $\sim 100 \text{ nm}$ ) et les vitesses de dépôt sont très lentes (de 10 à  $20 \text{ Å.mn}^{-1}$ ). Les performances électrochimiques montrent des capacités de décharge initiales faibles (de 25 à  $35 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  selon les conditions de dépôt) et une mauvaise tenue au cyclage y compris pour les films ayant subi un recuit à  $700^\circ\text{C}$ . De plus, Cho et al. [124] ont aussi réalisé des dépôts sur substrats texturés sous forme de tranchées  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  mais la conformité obtenue reste très faible, de l'ordre de 57 %.

### 3.3.2.2. Élaboration par voie humide

Afin de palier les inconvénients des techniques de dépôt sous vide, les recherches s'orientent vers l'élaboration de films minces par voie humide dont de nombreuses variantes sont actuellement explorées. Seules deux de ces voies d'élaboration vont être présentées dans ce paragraphe. Elles correspondent à l'adaptation des techniques de synthèse de poudre par voie chimique, vues dans le paragraphe précédent, pour la réalisation de films minces.

#### 3.3.2.2.1. Élaboration de films minces par voie sol-gel

Plusieurs équipes ont travaillé sur l'utilisation de la voie sol-gel pour la réalisation de films minces. La composition du gel rapportée dans la littérature est généralement différente pour l'élaboration de films minces et la synthèse de poudres. Les précurseurs métalliques restent généralement des nitrates ou des alcoolates. Le solvant quant à lui va varier selon la technique de dépôt utilisée. Les deux principales techniques de dépôt du gel rapportées dans la littérature sont l'étalement et le trempage. La technique d'étalement consiste à déposer le gel sur le substrat et à l'étaler au moyen d'une tournette (Figure 1-29).

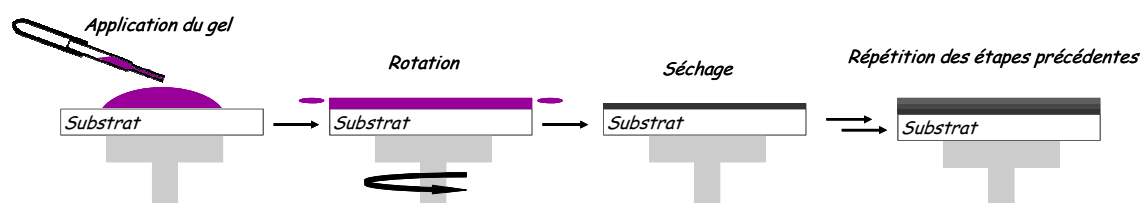


Figure 1-29 : Schéma de principe de la technique d'étalement.

La vitesse de rotation de la tournette ainsi que le temps d'étalement vont être des paramètres importants pour contrôler l'épaisseur de la couche obtenue. Le trempage est une technique de trempage-retrait. Le substrat est plongé dans le gel et extrait à vitesse contrôlée (Figure 1-30). Le Tableau 1-8 résume les paramètres de dépôt donnés dans la littérature pour ces deux techniques.

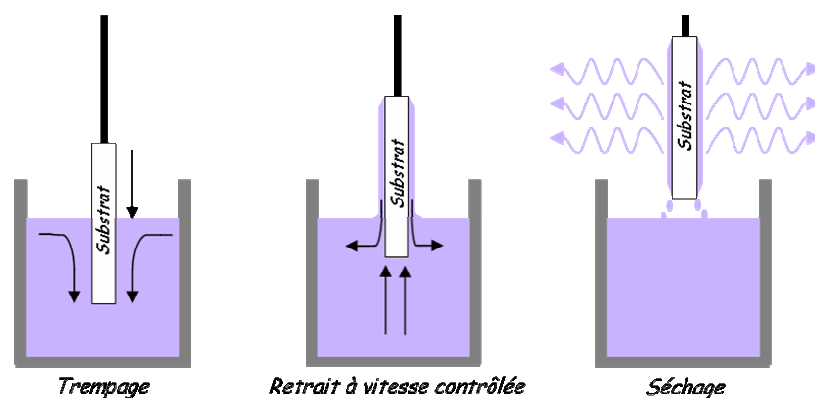


Figure 1-30 : Schéma de principe de la technique de trempage.

	Solv.	Subs.	Vitesse	Tps	ép.	Mode opératoire	Réf.
Étalement	Al	Au	3000 tr.mn <sup>-1</sup>	×4	1 μm	Vieillissement gel 25°C Recuit 800°C 1h	[35]
	Al	ss+Ti	1000 tr.mn <sup>-1</sup>	15 s	1 à 3 μm	TT intermédiaire 250°C	[125]
		ss+Pt	3000 tr.mn <sup>-1</sup>	10 s		3 mn Recuit 500-700°C 2h	
	Al	Si/SiO <sub>2</sub> / Ti/Pt	3000 tr.mn <sup>-1</sup>	30 s	0.2 μm	Vieillissement gel 80°C 48h	[126]
						Recuit 600-750°C 10mn TT intermédiaire 750°C	[127]
	Al	Si/Pt	3000 tr.mn <sup>-1</sup>	30 s	2 μm	10mn Recuit 750°C 1h	[128]
Trempage	Aq	Au Verre	3000 tr.mn <sup>-1</sup>	×10	0.5 μm	TT intermédiaire 800°C 1h	[129]
	Aq	Verre Mtx	1-10 cm.mn <sup>-1</sup>		0.06 à 0.25 μm	Recuit >550°C 1-24h	[130]
	Aq	Si	5 cm.mn <sup>-1</sup>			Recuit 500°C 1h + 800°C 6h	[131]
	Al						

Tableau 1-8 : Paramètres de dépôt rapportés dans la littérature pour la synthèse du  $\text{LiCoO}_2$  (Al : alcoolique, Aq : aqueux, ss : acier inoxydable, Mtx : métallique (Pt, Ti, ss), TT : traitement thermique).

Pour l'élaboration de poudres, les formulations sol-gel rapportées dans la littérature sont principalement aqueuses. Dans le cas de l'élaboration de films minces, le choix du solvant dépend de la technique de dépôt utilisée. Ainsi, des formulations alcooliques sont préférées aux formulations aqueuses pour l'utilisation de la méthode de trempage. Kim et al. [132] ont montré par des mesures d'angle de goutte une meilleure mouillabilité de leur gel à base de nitrates sur un substrat Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/Pt avec des solvants alcooliques ( $\theta_{\text{contact}} < 10^\circ$ ) qu'avec un solvant aqueux ( $\theta_{\text{contact}} \approx 49^\circ$ ). D'autres auteurs [130] préconisent le dépôt d'une couche de tensio-actifs sur le substrat pour améliorer la mouillabilité du gel. Le choix du solvant a aussi une grande influence sur la porosité des films obtenus après traitement thermique. Ainsi, Quinlan et al. [131] parviennent à doubler la densité de leurs films de LiCoO<sub>2</sub> après traitement thermique à 800°C en passant d'un solvant aqueux (49 % d'air dans le film) à un solvant alcoolique (21 % d'air dans le film).

D'autre part, les films déposés par étalement sont élaborés par une répétition des étapes d'étalement-séchage pour permettre d'atteindre des épaisseurs de couche suffisamment importantes. Les traitements thermiques intermédiaires décomposent les produits organiques et permettent l'évacuation des gaz de décomposition entre chaque dépôt afin de limiter la porosité des couches. Rho et al. [35, 129] ont observé la formation de craquelures à la surface des dépôts avec la diminution de la vitesse de rotation de la tournette. L'homogénéité et la rugosité de surface sont donc étroitement liées à la quantité de gel déposée sur le substrat et donc à la vitesse de rotation lors du dépôt et à la viscosité du gel.

Kim et al. [127] ont montré l'influence du substrat sur l'orientation préférentielle des films obtenus et donc sur les performances électrochimiques. Des dépôts ont été réalisés sur des substrats Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/Pt (200) et Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/Pt (111) qui mènent respectivement à des orientations (003)/(104) et (003) pour le film de LiCoO<sub>2</sub>. La capacité des films synthétisés sur substrat (200), et donc en orientation (003)/(104), est deux fois supérieure à celle des films sur substrat (111) (orientation (003) uniquement), ce qui est en accord avec les hypothèses de diffusion de Xia [77] présentées sur la Figure 1-27. Cependant, les performances électrochimiques données dans la littérature pour les films synthétisés par trempage ou par étalement restent largement insuffisantes [125, 126, 128].

D'autres équipes ont travaillé sur des techniques de dépôts moins traditionnelles. Kim et al. [132] rapportent leurs travaux sur l'utilisation d'un nébuliseur ultrasonique. Le gel est nébulisé sous forme de très fines gouttelettes avant d'être déposé sur le substrat. Le dépôt subit ensuite plusieurs traitements thermiques (entre 230°C et 400°C) et ces étapes sont répétées jusqu'à obtenir l'épaisseur de film désirée. Un recuit est ensuite effectué entre 600 et 800°C pour obtenir la phase LiCoO<sub>2</sub>  $R\bar{3}m$ . Les résultats électrochimiques montrent l'obtention d'une phase très bien cristallisée avec une bonne capacité initiale de l'ordre de 60  $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  dans les conditions optimales mais une très mauvaise tenue au cyclage. Koike [133] propose l'utilisation de la technique dite d'ESD (*Electrostatic Spray Deposition*). Il parvient à obtenir, en électrolyte liquide, une capacité massique initiale de 140  $\text{mAh.g}^{-1}$  et une conservation de la capacité de 93 % après 100 cycles. Cependant, ces excellentes performances électrochimiques sont obtenues sur un film très poreux, et donc favorable à une bonne cyclabilité en électrolyte liquide. Cette configuration n'est pas compatible avec l'utilisation d'un électrolyte solide qui requiert des couches denses et des interfaces électrolyte/matériau très peu rugueuses.

### 3.3.2.2.2. Élaboration de films minces par électrodépôt en conditions hydrothermales

L'utilisation de la voie hydrothermale pour la synthèse de films minces est apparue dans les années 1970-1980 (Tableau 1-7). Les premières études ont porté sur la synthèse d'oxyde de type  $\text{MTiO}_3$  (avec  $M=\text{Ba}$  [134],  $\text{Sr}$  [135],  $\text{Ca}$  [136]). Dans la littérature, deux techniques se détachent pour l'élaboration de films minces de  $\text{LiCoO}_2$  : la synthèse hydrothermale pure (HT) et la combinaison des conditions hydrothermales et du passage d'un courant (ECHT) (Tableau 1-9).

	Subs.		Précurseurs (mol.L <sup>-1</sup> )	Tps h	T °C	j mA.cm <sup>-2</sup>	ép. μm	Réf.
HT	Co		LiOH (4)	20	20-200			[137]
	Co		LiOH (3)	20	100			[138]
	Co		LiOH (4)	20	80-200		17	[139]
	Co		LiOH (0.1-6)	20	200			[140]
ECHT	Pt	Co(s)	LiOH (4)	2	125-175	1	5	[141]
	Ni		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%v					
	C(gr)							
	Pt ss	Co(pdr)	LiOH (4-5)	5-24	100-200	1-5	1.3	[142]
	Pt Co Ni	Co(OH) <sub>2</sub>	LiOH (5)	20	100	0.1-5		[143]

Tableau 1-9 : Conditions de synthèse de films minces rapportées dans la littérature (HT : hydrothermale, ECHT : électrochimique-hydrothermale, C(gr) : carbone graphite, ss : acier inoxydable, Co(pdr) : poudre de cobalt métallique, j : densité de courant).

L'importance de combiner les conditions hydrothermales et électrochimiques a été mise en évidence par les équipes de Han [144] et de Gao [145] qui ont présenté leurs résultats de synthèse à température ambiante respectivement sans et avec passage de courant. Dans les deux cas, le matériau obtenu est très peu cristallisé et s'apparente principalement à la phase cubique  $Fd3m$ . D'autre part, les temps d'élaboration des films minces par des techniques purement hydrothermales restent longs. Le couplage avec l'électrodépôt permet de diminuer jusqu'à dix fois les temps de dépôt. Dans le cas de la synthèse purement hydrothermale, le substrat reste un feuillard métallique de cobalt qui joue aussi le rôle de source d'ions cobalt. L'application d'un courant permet de déposer le film mince sur des substrats métalliques plus variés. Les sources d'ions cobalt peuvent alors être un sel de cobalt, du cobalt métallique sous forme de poudre ou encore un feuillard de cobalt. En effet, Watanabe et al. [141] ont proposé un montage double électrode (Figure 1-31) qui met en regard un feuillard de cobalt servant de source d'ions et un substrat métallique. Cette configuration permet de s'affranchir des problèmes de solubilité et de précipitation liés à l'utilisation de sels métalliques tout en déposant le film sur des substrats variés (Pt, Ni, C(gr), etc.).

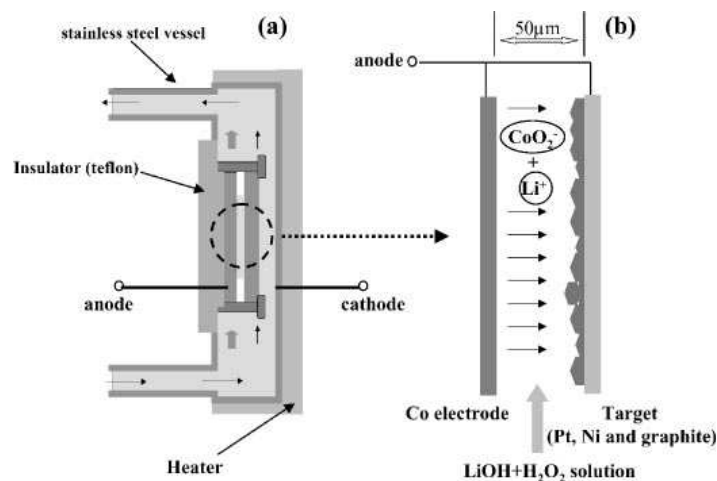
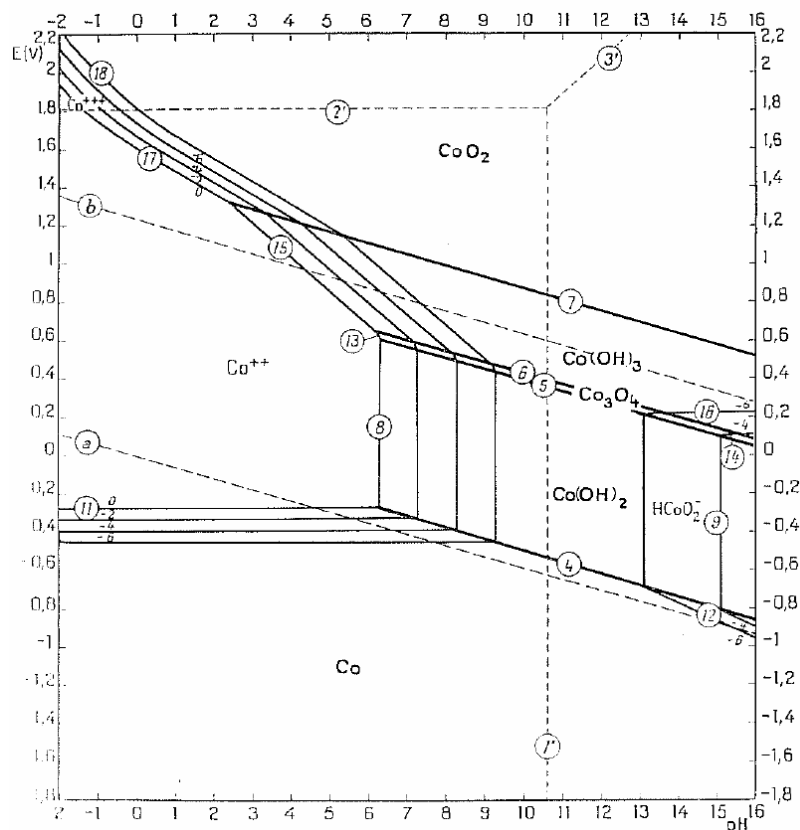


Figure 1-31 : Vue schématique du montage double électrode proposé par Watanabe et al.: vue globale de la cellule à circulation (a), double électrode Co-substrat (Pt, Ni) [141].

Tao [143] a d'ailleurs montré l'influence du type de substrat sur l'orientation cristalline du matériau obtenu traduisant ainsi le caractère épitaxial de la croissance des films. Ainsi, les dépôts sur cobalt présentent une orientation (003) très marquée alors que le dépôt sur nickel présente une orientation principale (101) avec de fortes intensités des raies (003) et (104). Comme nous l'avons vu précédemment, ces orientations vont influencer sur les performances électrochimiques des films.

Les paramètres de température et de pH (généralement contrôlé par la concentration en hydroxyde de lithium LiOH) apparaissent comme les paramètres clés du mécanisme de dépôt. En effet, Song et al. [139] ont montré qu'une augmentation de la température au-delà de 125°C n'entraînait plus d'augmentation de l'épaisseur du dépôt mais une croissance des grains. Song propose donc un mécanisme de dépôt basé sur une dissolution-précipitation. Cette hypothèse est corroboré par Watanabe [141] qui observe un point d'inflexion à 150°C. Pour des températures inférieures à 150°C, les phénomènes de croissance sont prédominants. À partir de 150°C, une phase  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  pure est obtenue et le phénomène de redissolution devient prédominant, entraînant une diminution de la taille des grains. La variation de la concentration en LiOH présentée par Song et al. [140] montre qu'au-delà de 6 mol.L<sup>-1</sup> de LiOH (à 200°C) la dissolution des espèces cobalt devient prédominante par rapport à la précipitation et le film ne croît plus. D'après l'étude de Song, la concentration optimale se situe à 4 mol.L<sup>-1</sup>.

Ces résultats peuvent être corrélés avec l'étude du diagramme potentiel-pH. Le diagramme potentiel-pH à 25°C (dit diagramme de Pourbaix) du système Co-H<sub>2</sub>O est présenté sur la Figure 1-32. Aux pH fortement alcalins, l'espèce soluble  $\text{HCoO}_2^-$  apparaît (pour les faibles concentrations  $10^{-4} < [\text{Co}]_{\text{tot}} < 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>). Des calculs du diagramme potentiel-pH jusqu'à 150°C ont été présentés par Tao et al. [146]. Ils montrent une augmentation du domaine de stabilité de l'espèce  $\text{HCoO}_2^-$  avec une augmentation de la température et donc un déplacement de la frontière  $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{HCoO}_2^-$  vers de plus petites valeurs de pH.

Figure 1-32 : Diagramme de Pourbaix du système Co-H<sub>2</sub>O à 25°C [147].

Chivot et al. [148] ont quant à eux publié un diagramme potentiel-pH révisé entre 25 et 150°C (Figure 1-33). Ce travail est basé sur des données thermodynamiques plus récentes que celles de Pourbaix (1938) publiées par Plyasunova et al. en 1998 [149]. Ces auteurs ne considèrent pas les mêmes espèces que Pourbaix. Aux fortes valeurs de pH notamment, les espèces considérées sont  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_3^-$  et  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_4^{2-}$  qui présentent cependant le même degré d'oxydation que l'espèce  $\text{HCo}^{\text{II}}\text{O}_2^-$  proposée par Pourbaix. Les diagrammes potentiel-pH présentés par Chivot s'appuient donc sur les données de Plyasunova à 25°C et sur la corrélation entre les valeurs thermodynamiques à 25°C et celles observées à plus haute température établie par Criss et al. en 1964 [150, 151]. Ces résultats, comme ceux de Tao, montrent un déplacement de la frontière  $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_4^{2-}$  vers les plus petites valeurs de pH avec une augmentation de la température. Il est important de noter que les calculs de Chivot mènent à un domaine de stabilité du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  plus large que pour le diagramme de Pourbaix. Cette stabilité semble plus en accord avec les résultats d'électrodépôt en conditions hydrothermales donnés dans la littérature qui montrent la présence d'impuretés de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  plus ou moins importante selon les conditions de dépôt.

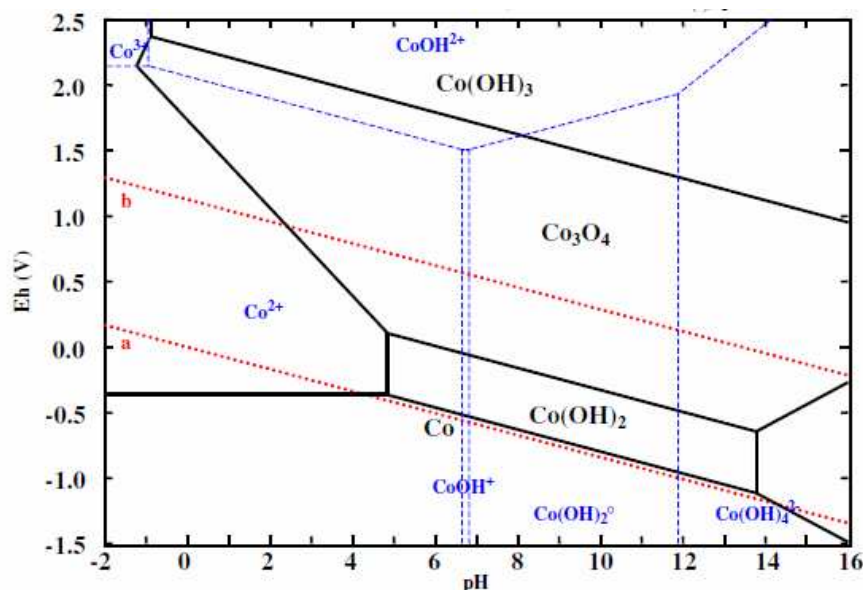
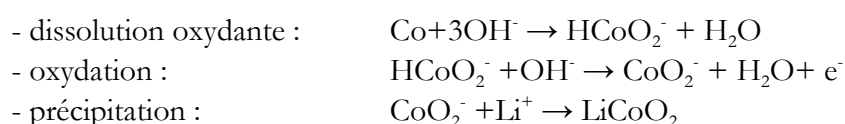


Figure 1-33 : Diagramme potentiel-pH calculé par Chivot à  $[\text{Co}]_{\text{tot}}=10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$  à  $150^\circ\text{C}$  [148].

Toutefois, aucune donnée n'existe dans la littérature sur l'influence de la pression sur les domaines de stabilité des espèces cobalt dans le système Co-H<sub>2</sub>O. Ainsi, Lee [152] a publié ses résultats sur la synthèse à reflux de films minces de LiCoO<sub>2</sub>. Les meilleurs résultats sont obtenus à  $150^\circ\text{C}$ ,  $0,3 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 8h à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de LiOH et  $12 \text{ mol.L}^{-1}$  de KOH. La spectroscopie Raman montre l'obtention d'une phase  $R\bar{3}m$  pure mais ses performances électrochimiques ne sont pas satisfaisantes (perte de capacité de 25 % à 15 cycles).

Les mécanismes de synthèse de films minces rapportés dans la littérature [152, 153] sont les mêmes pour la voie hydrothermale pure ou la voie électrodépôt en conditions hydrothermales. Ils sont basés sur des étapes de dissolution/précipitation. Dans le cas de l'utilisation d'un cobalt métallique comme source d'ion, le mécanisme envisagé à pH fortement alcalin et haute température est le suivant :



La courbe d'évolution du potentiel de l'électrode de cobalt en fonction du temps lors de la synthèse hydrothermale a été publiée par Han [153] (Figure 1-34). Elle montre un seul saut de potentiel à 0,6 V ce qui corrobore le mécanisme réactionnel envisagé sans intermédiaire solide de type Co(OH)<sub>2</sub> ou CoOOH. À l'inverse, dans le cas de films LiNiO<sub>2</sub>, le mécanisme envisagé à base d'intermédiaires oxydes et hydroxydes est corrélé à une courbe potentiel/temps qui présente plusieurs sauts de potentiel [153, 154].

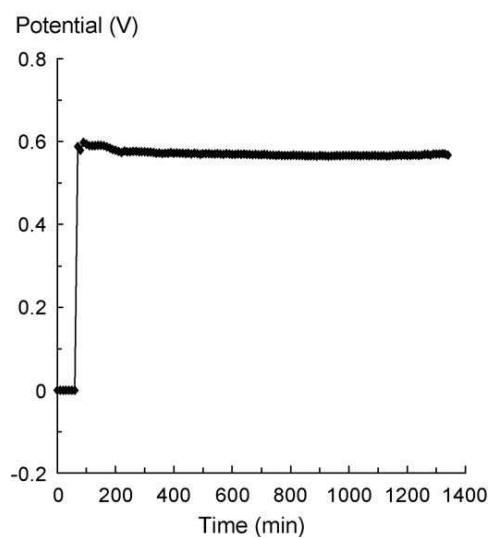


Figure 1-34 : Évolution du potentiel de l'électrode Co (réf. Ag/AgCl) en fonction du temps lors de la synthèse en voie hydrothermale du  $\text{LiCoO}_2$  à  $150^\circ\text{C}$  et  $4 \text{ mol.L}^{-1}$  de LiOH [153].



## 4. Conclusions : Intérêts des synthèses par voie chimique et électrochimique

Les micro-accumulateurs au lithium sont destinés à alimenter une grande variété d'objets, de la puce électronique à l'implant médical. Ils vont donc devoir, dans la mesure du possible, être dimensionnés en termes de taille, de capacité, d'énergie et de puissance en fonction des différentes applications. Les capacités des micro-accumulateurs actuels, comprises entre 50 et 200  $\mu\text{Ah.cm}^{-2}$ , ne seront plus suffisantes pour alimenter les nouvelles générations de micro-objets. Les recherches s'orientent donc vers des micro-architectures 3D pour augmenter la capacité surfacique des dispositifs. Cependant, comme nous l'avons vu, les techniques de dépôt actuelles de type PVD ne sont pas adaptées à ce type de substrat.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les excellentes propriétés électrochimiques du matériau d'électrode positive  $\text{LiCoO}_2$ . Son potentiel de travail élevé (3,9 V) et sa grande réversibilité à la charge/décharge en font un matériau de choix à l'échelle industrielle pour les électrodes positives composites. Ces performances sont étroitement liées à la cristallinité de la phase synthétisée. Ainsi, nous avons pu voir que seule la phase rhomboédrique  $R\bar{3}m$ , dite "Haute Température", présentait des propriétés électrochimiques intéressantes alors que la phase spinelle  $Fd3m$ , dite "Basse Température", présente une faible réversibilité. La plupart des méthodes de synthèse "classiques" nécessitent des recuits importants, au-delà de 700°C, pour obtenir la phase  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$ . La suppression de cette étape de recuit ou la diminution de la température de traitement thermique est donc un point clé pour l'intégration de la couche de  $\text{LiCoO}_2$  sur des dispositifs industrialisables.

Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, la synthèse sous forme de poudre du  $\text{LiCoO}_2$  est principalement réalisée par voie solide. Cette technique nécessite une alternance d'étapes de broyage et de traitement thermique haute température ( $> 800^\circ\text{C}$ ). Les films minces, quant à eux, sont principalement élaborés par des techniques de dépôt sous vide qui impliquent une mise en œuvre contraignante (vide poussé  $\sim 10^{-6}$  Pa, haute tension, etc.). D'autre part, les vitesses de dépôt de ces techniques restent assez lentes ( $\sim 10 \text{ nm.mn}^{-1}$ ) ce qui induit un coût de réalisation important.

La Figure 1-35 représente une vue schématisée des différentes techniques de synthèse de matériaux céramiques dans un référentiel  $\log(P)$ -T (pression/température). Les techniques les moins énergivores sont celles qui se déroulent à pression atmosphérique (proche de la ligne  $\log(P)=5$ ) et sur la gauche du diagramme (à basse température). Il est d'ores et déjà visible que les techniques de synthèse en voie solide (ici en bleu foncé) et les dépôts sous vide (sous la ligne  $\log(P)=4$ ) n'en font pas partie. En revanche, les synthèses de type sol-gel et hydrothermale sont relativement bien placées. En effet, elles se déroulent à des pressions proches de la pression atmosphérique et à des températures relativement basses.

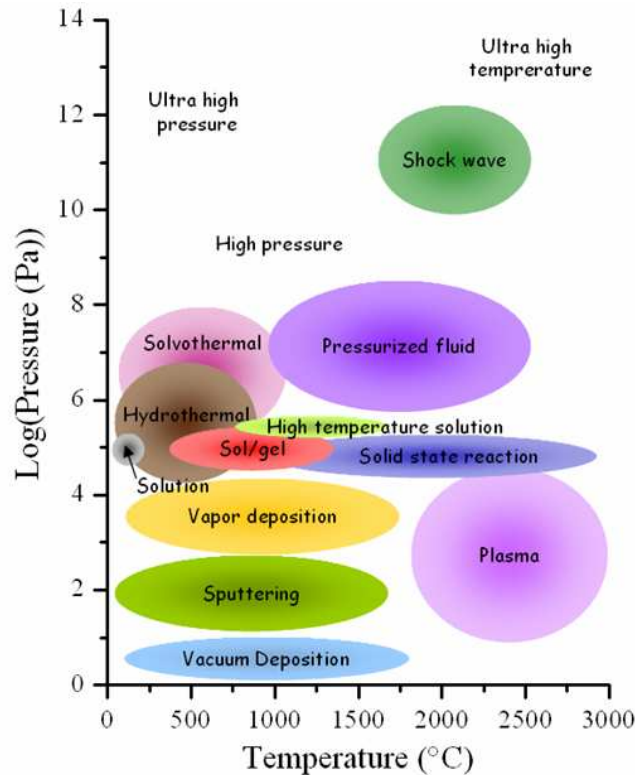


Figure 1-35 : Diagramme schématique log(P)-T des principales techniques de synthèse de matériaux céramiques d'après [155].

Ce travail de thèse va donc consister à réaliser des films minces de  $\text{LiCoO}_2$  optimisés par ces nouvelles techniques de dépôt en voie humide, à savoir la voie sol-gel et l'électrodépôt en conditions hydrothermales. Le but est de mettre au point un procédé présentant une mise en œuvre moins contraignante, ne nécessitant pas de recuit à haute température et compatible avec le dépôt sur substrat texturé 3D.

L'objectif final est d'intégrer ces dépôts à des empilements complets de type  $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$  présentant des architectures 3D pour obtenir des dispositifs de plus grande capacité surfacique.

## Bibliographie

- [1] A. Levasseur, B. Pecquenard, P. Vinatier, R. Salot, F. Lecras and M. Martin, Microbatteries: Microsources d'énergie en couches minces, *Techniques de l'Ingénieur*, **D3-342v2**(2009).
- [2] W.C. West, J.F. Whitacre, V. White and B.V. Ratnakumar, Fabrication and testing of all solid-state microscale lithium batteries for microspacecraft applications, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **12** 58-62, (2002).
- [3] J.-P. Terrat, M. Martin, A. Levasseur, G. Meunier and P. Vinatier, Microgénérateurs: Micropiles et microbatteries, *Techniques de l'Ingénieur*, **D-3-342** 1-10, (1998).
- [4] A. Chaturvedula, D.P. Joshi, C. Anderson, R. Morris, W.L. Sembrowich and A.K. Banga, Dermal, Subdermal, and Systemic Concentrations of Granisetron by Iontophoretic Delivery, *Pharmaceutical Research*, **22**(8) 1313-1319, (2005).
- [5] J.T. Santini, M.J. Cima and R. Langer, A controlled-release microchip, *Nature*, **397**(6717) 335-338, (1999).
- [6] J.W. Long, B. Dunn, D.R. Rolison and H.S. White, Three-Dimensional Battery Architectures, *Chemical Reviews*, **104**(10) 4463-4492, (2004).
- [7] E. Perre, L. Nyholm, T. Gustafsson, P.-L. Taberna, P. Simon and K. Edström, Direct electrodeposition of aluminium nano-rods, *Electrochemistry Communications*, **10**(10) 1467-1470, (2008).
- [8] C.L.Wang, L. Taherabadi, A. Randhawa and M. Madou, Carbon-MEMS architectures for 3-D microbattery, in *204th Meeting of The Electrochemical Society*, Orlando, Floride, (2003).
- [9] F. Chamran, M. Hong-Seok, B. Dunn and K. Chang-Jin, Three-Dimensional Nickel-Zinc Microbatteries, in *MEMS 2006*, Istanbul, Turkey, (2006).
- [10] F. Chamran, Y. Yuting, M. Hong-Seok, B. Dunn and K. Chang-Jin, Fabrication of High-Aspect-Ratio Electrode Arrays for Three-Dimensional Microbatteries, *Journal of Microelectromechanical Systems*, **16**(4) 844-852, (2007).
- [11] R.W. Hart, H.S. White, B. Dunn and D.R. Rolison, 3-D Microbatteries, *Electrochemistry Communications*, **5**(2) 120-123, (2003).
- [12] M.M. Shaijumon, E. Perre, B. Daffos, P.-L. Taberna, J.-M. Tarascon and P. Simon, Nanoarchitected 3D Cathodes for Li-Ion Microbatteries, *Advanced Materials*, **22**(44) 4978-4981, (2010).
- [13] F. Chamran and B.D. Hong-Seok Min, Chang Jin Kim, Three-dimensional nickel-zinc microbatteries, *MEMS 2006, Istanbul, Turkey*, (2006).
- [14] M. Nathan, E. Peled and D. Haronian, **US 6197450**, (2001).

- [15] D. Golodnitsky, M. Nathan, V. Yufit, E. Strauss, K. Freedman, L. Burstein, A. Gladkich and E. Peled, Progress in three-dimensional (3D) Li-ion microbatteries, *Solid State Ionics*, **177**(26-32) 2811-2819, (2006).
- [16] M. Nathan, D. Golodnitsky, V. Yufit, E. Strauss, T. Ripenbein, I. Shechtman, S. Menkin and E. Peled, Three-dimensional thin-film Li-ion microbatteries for autonomous MEMS, *Journal of Microelectromechanical Systems*, **14**(5) 879-885, (2005).
- [17] D. Golodnitsky, V. Yufit, M. Nathan, I. Shechtman, T. Ripenbein, E. Strauss, S. Menkin and E. Peled, Advanced materials for the 3D microbattery, *Journal of Power Sources*, **153**(2) 281-287, (2006).
- [18] J.F.M. Oudenhoven, L. Baggetto and P.H.L. Notten, All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts, *Advanced Energy Materials*, **1**(1) 10-33, (2011).
- [19] L. Baggetto, R. A. H. Niessen, F. Roozeboom and P. H. L. Notten, High Energy Density All-Solid-State Batteries: A Challenging Concept Towards 3D Integration, *Advanced Functional Materials*, **18**(7) 1057-1066, (2008).
- [20] L. Baggetto, J.F.M. Oudenhoven, T. van Dongen, J.H. Klootwijk, M. Mulder, R.A.H. Niessen, M. de Croon and P.H.L. Notten, On the electrochemistry of an anode stack for all-solid-state 3D-integrated batteries, *Journal of Power Sources*, **189**(1) 402-410, (2009).
- [21] P. H. L. Notten, F. Roozeboom, R. A. H. Niessen and L. Baggetto, 3-D Integrated All-Solid-State Rechargeable Batteries, *Advanced Materials*, **19**(24) 4564-4567, (2007).
- [22] L. Baggetto, H.C.M. Knoop, R.A.H. Niessen, W.M.M. Kessels and P.H.L. Notten, 3D negative electrode stacks for integrated all-solid-state lithium-ion microbatteries, *Journal of Materials Chemistry*, **20**(18) 3703-3708, (2010).
- [23] K. Wang, K. Yao and S.J. Chua, Titanium diffusion and residual stress of platinum thin films on Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate, *Journal of Applied Physics*, **98**(1) 013538-5, (2005).
- [24] T.C. Tisone and J. Drobek, Diffusion in Thin Film Ti-Au, Ti-Pd, and Ti-Pt Couples, *Journal of Vacuum Science and Technology*, **9**(1) 271-275, (1972).
- [25] U. Schmid, The impact of thermal annealing and adhesion film thickness on the resistivity and the agglomeration behavior of titanium/platinum thin films, *Journal of Applied Physics*, **103**(5) 054902-12, (2008).
- [26] S.Y. Kweon, S.K. Choi, S.J. Yeom and J.S. Roh, Platinum Hillocks in Pt/Ti Film Stacks Deposited on Thermally Oxidized Si Substrate, *Japanese Journal of Applied Physics*, **40** 5850-5855, (2001).
- [27] M. Hess, E. Lebraud and A. Levasseur, Graphite multilayer thin films: A new anode material for Li-ion microbatteries synthesis and characterization, *Journal of Power Sources*, **68**(2) 204-207, (1997).

- [28] C. Liu and H.-M. Cheng, Carbon nanotubes for clean energy applications, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38**(14) R231, (2005).
- [29] R.A. Huggins, Lithium alloy negative electrodes, *Journal of Power Sources*, **81-82** 13-19, (1999).
- [30] D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, K. Edstrom, J.-C. Jumas and J.-M. Tarascon, Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry*, **17**(36) 3759-3772, (2007).
- [31] V.-P. Phan, Thèse de doctorat, *Etude et développement de couches minces de type  $Si_{1-x}Ge_x$  pour une utilisation comme électrode négative dans des microbatteries Li-Ion*, Université de Bordeaux 1, (2010).
- [32] S.-J. Lee, H.-Y. Lee, H.-K. Baik and S.-M. Lee, Si-Zr alloy thin-film anodes for microbatteries, *Journal of Power Sources*, **119-121** 113-116, (2003).
- [33] S.-J. Lee, H.-Y. Lee, Y. Park, H.-K. Baik and S.-M. Lee, Si (-Zr)/Ag multilayer thin-film anodes for microbatteries, *Journal of Power Sources*, **119-121** 117-120, (2003).
- [34] B.J. Neudecker, N.J. Dudney and J.B. Bates, "Lithium-Free" Thin-Film Battery with In Situ Plated Li Anode, *Journal of the Electrochemical Society*, **147**(2) 517-523, (2000).
- [35] Y.H. Rho, K. Kanamura, M. Fujisaki, J.-I. Hamagami, S.-I. Suda and T. Umegaki, Preparation of  $Li_4Ti_5O_{12}$  and  $LiCoO_2$  thin film electrodes from precursors obtained by sol-gel method, *Solid State Ionics*, **151**(1-4) 151-157, (2002).
- [36] V. Reddy, Thèse de doctorat, *Etude de couches minces de type  $LiNiVO_4$  utilisables en tant qu'électrode négative dans des microbatteries au lithium*, Université Bordeaux 1, (2003).
- [37] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck and J.D. Robertson, Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films, *Solid State Ionics*, **53** 647-654, (1992).
- [38] S.-J. Lee, J.-H. Bae, H.-W. Lee, H.-K. Baik and S.-M. Lee, Electrical conductivity in Li-Si-P-O-N oxynitride thin-films, *Journal of Power Sources*, **123**(1) 61-64, (2003).
- [39] K.H. Joo, H.J. Sohn, P. Vinatier, B. Pecquenard and A. Levasseur, Lithium Ion Conducting Lithium Sulfur Oxynitride Thin Film, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7**(8) A256-A258, (2004).
- [40] X. Yu, J.B. Bates, J.G.E. Jellison and F.X. Hart, A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride, *Journal of The Electrochemical Society*, **144**(2) 524-532, (1997).
- [41] R. Kanno and M. Murayama, Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The  $Li_2S$ - $GeS_2$ - $P_2S_5$  System, *Journal of The Electrochemical Society*, **148**(7) A742-A746, (2001).

- 
- [42] G.B. Appetecchi, F. Croce, P. Romagnoli, B. Scrosati, U. Heider and R. Oesten, High-performance gel-type lithium electrolyte membranes, *Electrochemistry Communications*, **1**(2) 83-86, (1999).
- [43] M. Armand, Polymer solid electrolytes - an overview, *Solid State Ionics*, **9-10**(Part 2) 745-754, (1983).
- [44] K. Murata, S. Izuchi and Y. Yoshihisa, An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries, *Electrochimica Acta*, **45**(8-9) 1501-1508, (2000).
- [45] M.J. Reddy, S. Sreepathi Rao, E. Laxminarsaiah and U.V. Subba Rao, A new PEO-based thin film polymer electrolyte complexed with KYF<sub>4</sub>, and its application as an electrochemical cell, *Journal of Materials Science Letters*, **14**(16) 1129-1131, (1995).
- [46] Y. Ito, K. Syakushiro, M. Hiratani, K. Miyauchi and T. Kudo, Structure and ionic conductivity in evaporated thin films of poly(ethylene oxide) complexed with LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, *Solid State Ionics*, **18-19**(Part 1) 277-281, (1986).
- [47] Z. Ogumi, Y. Uchimoto and Z. Takehara, Ionically Conductive Thin Polymer Film Prepared by Plasma Polymerization, *Journal of the Electrochemical Society*, **136**(3) 625-630, (1989).
- [48] G.T.-K. Fey and D.-L. Huang, Synthesis, characterization and cell performance of inverse spinel electrode materials for lithium secondary batteries, *Electrochimica Acta*, **45**(1-2) 295-314, (1999).
- [49] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi and T. Kudo, Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell, *Solid State Ionics*, **9-10**(Part 2) 1445-1448, (1983).
- [50] B. Fleutot, B. Pecquenard, F. LeCras, B. Delis, H. Martinez, L. Dupont and D. Guy-Bouyssou, Characterization of all solid-state Li/LiPONB/TiO<sub>2</sub> microbatteries produced at the pilot scale, *Journal of Power Sources*, **In press**(2011).
- [51] A. Patil, V. Patil, D. Wook Shin, J.-W. Choi, D.-S. Paik and S.-J. Yoon, Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries, *Materials Research Bulletin*, **43**(8-9) 1913-1942, (2008).
- [52] T. Ohzuku and Y. Makimura, Layered Lithium Insertion Material of LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> for Lithium-Ion Batteries, *Chemistry Letters*, **30**(7) 642-643, (2001).
- [53] M.S. Whittingham, Lithium Batteries and Cathode Materials, *Chemical Reviews*, **104**(10) 4271-4302, (2004).
- [54] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy and J.B. Goodenough, Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, **144**(4) 1188-1194, (1997).
-

- [55] <http://www.frontedgetechnology.com/>, Front Edge Technology Inc.
- [56] S. Nieh, Development of 600Wh/liter, 10-year life batteries for implantable medical devices, in *Battery Power 2007 Conference*, Baldwin Park, California, (2007).
- [57] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman and J.B. Goodenough,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , a New Cathode Material for Batteries of High-Energy Density, *Materials Research Bulletin*, **15**(6) 783-789, (1980).
- [58] D.G. Kellerman, Magnetic properties of complex oxides  $\text{LiMO}_2$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ) with different types of cationic ordering, *Journal Chemical Reviews*, **79**(9) 777-790, (2001).
- [59] B. Garcia, P. Barboux, F. Ribot, A. Kahnharari, L. Mazerolles and N. Baffier, The Structure of Low-Temperature Crystallized  $\text{LiCoO}_2$ , *Solid State Ionics*, **80**(1-2) 111-118, (1995).
- [60] B. Garcia, J. Farcy, J.P. Pereira-Ramos and N. Baffier, Electrochemical properties of low temperature crystallized  $\text{LiCoO}_2$ , *Journal of the Electrochemical Society*, **144**(4) 1179-1184, (1997).
- [61] B. Garcia, J. Farcy, J.P. Pereira-Ramos, J. Perichon and N. Baffier, Low-Temperature Cobalt Oxide as Rechargeable Cathodic Material for Lithium Batteries, *Journal of Power Sources*, **54**(2) 373-377, (1995).
- [62] E. Antolini,  $\text{LiCoO}_2$ : formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties, *Solid State Ionics*, **170**(3-4) 159-171, (2004).
- [63] R. Baddour-Hadjean and J.-P. Pereira-Ramos, Raman Microspectrometry Applied to the Study of Electrode Materials for Lithium Batteries, *Chemical Reviews*, **110**(3) 1278-1319, (2009).
- [64] S. Tintignac, Thèse de doctorat, *Etude structurale et électrochimique de films de  $\text{LiCoO}_2$  préparés par pulvérisation cathodique: application aux microaccumulateurs tout solide*, Université Paris Est, (2008).
- [65] C.M. Burba, K.M. Shaju, P.G. Bruce and R. Frech, Infrared and Raman spectroscopy of nanostructured LT- $\text{LiCoO}_2$  cathodes for Li-ion rechargeable batteries, *Vibrational Spectroscopy*, **51**(2) 248-250, (2009).
- [66] L. Mendoza, R. Baddour-Hadjean, M. Cassir and J.P. Pereira-Ramos, Raman evidence of the formation of LT- $\text{LiCoO}_2$  thin layers on NiO in molten carbonate at 650°C, *Applied Surface Science*, **225**(1-4) 356-361, (2004).
- [67] R.J. Gummow, M.M. Thackeray, W.I.F. David and S. Hull, Structure and electrochemistry of lithium cobalt oxide synthesised at 400°C, *Materials Research Bulletin*, **27**(3) 327-337, (1992).
- [68] J.N. Reimers and J.R. Dahn, Electrochemical and Insitu X-Ray-Diffraction Studies of Lithium Intercalation in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , *Journal of the Electrochemical Society*, **139**(8) 2091-2097, (1992).

- 
- [69] S. Levasseur, Thèse de doctorat, *Contribution à l'étude des phases  $\text{Li}_x(\text{Co},\text{M})\text{O}_2$  en tant que matériaux d'électrode positive des batteries Li-ion. Effets combinés de la surstoéchiométrie en lithium et de la substitution ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Mg}$ )*. Université de Bordeaux I, (2001).
- [70] J.N. Reimers, J.R. Dahn and U. Vonsacken, Effects of Impurities on the Electrochemical Properties of  $\text{LiCoO}_2$ , *Journal of the Electrochemical Society*, **140**(10) 2752-2754, (1993).
- [71] M. Inaba, Y. Iriyama, Z. Ogumi, Y. Todzuka and A. Tasaka, Raman study of layered rock-salt  $\text{LiCoO}_2$  and its electrochemical lithium deintercalation, *Journal of Raman Spectroscopy*, **28**(8) 613-617, (1997).
- [72] G.G. Amatucci, J.M. Tarascon and L.C. Klein,  $\text{CoO}_2$ , the end member of the  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  solid solution, *Journal of the Electrochemical Society*, **143**(3) 1114-1123, (1996).
- [73] P.J. Bouwman, B.A. Boukamp, H.J.M. Bouwmeester, H.J. Wondergem and P.H.L. Notten, Structural analysis of submicrometer  $\text{LiCoO}_2$  films, *Journal of the Electrochemical Society*, **148**(4) A311-A317, (2001).
- [74] J.B. Bates, N.J. Dudney, B.J. Neudecker, F.X. Hart, H.P. Jun and S.A. Hackney, Preferred orientation of polycrystalline  $\text{LiCoO}_2$  films, *Journal of the Electrochemical Society*, **147**(1) 59-70, (2000).
- [75] Y.J. Kim, E.-K. Lee, H. Kim, J. Cho, Y.W. Cho, B. Park, S.M. Oh and J.K. Yoon, Changes in the Lattice Constants of Thin-Film  $\text{LiCoO}_2$  Cathodes at the 4.2 V Charged State, *Journal of the Electrochemical Society*, **151**(7) A1063-A1067, (2004).
- [76] P.J. Bouwman, B.A. Boukamp, H.J.M. Bouwmeester and P.H.L. Notten, Influence of diffusion plane orientation on electrochemical properties of thin film  $\text{LiCoO}_2$  electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, **149**(6) A699-A709, (2002).
- [77] H. Xia and L. Lu, Texture effect on the electrochemical properties of  $\text{LiCoO}_2$  thin films prepared by PLD, *Electrochimica Acta*, **52**(24) 7014-7021, (2007).
- [78] J. Xie, N. Imanishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda and O. Yamamoto, Orientation dependence of Li-ion diffusion kinetics in  $\text{LiCoO}_2$  thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Solid State Ionics*, **179**(9-10) 362-370, (2008).
- [79] R. Yazami, N. Lebrun, M. Bonneau and M. Molteni, High performance  $\text{LiCoO}_2$  positive electrode material, *Journal of Power Sources*, **54**(2) 389-392, (1995).
- [80] A. Lundblad and B. Bergman, Synthesis of  $\text{LiCoO}_2$  starting from carbonate precursors I. The reaction mechanisms, *Solid State Ionics*, **96**(3-4) 173-181, (1997).
- [81] H.J. Orman and P.J. Wiseman, Cobalt(III) lithium oxide,  $\text{CoLiO}_2$ : structure refinement by powder neutron diffraction, *Acta Crystallographica Section C*, **40**(1) 12-14, (1984).
- [82] Y.-K. Sun and I.-H. Oh, Synthesis of  $\text{LiNiO}_2$  powders by a sol-gel method, *Journal of Materials Science Letters*, **16**(1) 30-32, (1997).
-



- [83] Y.-M. Choi, S.-I. Pyun, S.-I. Moon and Y.-E. Hyung, A study of the electrochemical lithium intercalation behavior of porous  $\text{LiNiO}_2$  electrodes prepared by solid-state reaction and sol-gel methods, *Journal of Power Sources*, **72**(1) 83-90, (1998).
- [84] M.Y. Song and R. Lee, Synthesis by sol-gel method and electrochemical properties of  $\text{LiNiO}_2$  cathode material for lithium secondary battery, *Journal of Power Sources*, **111**(1) 97-103, (2002).
- [85] W. Liu, G.C. Farrington, F. Chaput and B. Dunn, Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathode Materials Prepared by the Pechini Process, *Journal of the Electrochemical Society*, **143**(3) 879-884, (1996).
- [86] Y.M. Hon, S.P. Lin, K.Z. Fung and M.H. Hon, Synthesis and characterization of nano- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  powder by tartaric acid gel process, *Journal of the European Ceramic Society*, **22**(5) 653-660, (2002).
- [87] M. Pechini, **US3330697**, (1967).
- [88] S. Tao, Q. Wu, Z. Zhan and G. Meng, Preparation of  $\text{LiMO}_2$  (M=Co, Ni) cathode materials for intermediate temperature fuel cells by sol-gel processes, *Solid State Ionics*, **124**(1-2) 53-59, (1999).
- [89] S. Soltanmohammad and S. Asgari, Characterization of  $\text{LiCoO}_2$  Nanopowders Produced by Sol-Gel Processing, *Journal of Nanomaterials*, **2010** 8, (2010).
- [90] M. Yoshio, H. Tanaka, K. Tominaga and H. Noguchi, Synthesis of  $\text{LiCoO}_2$  from cobalt-organic acid complexes and its electrode behaviour in a lithium secondary battery, *Journal of Power Sources*, **40**(3) 347-353, (1992).
- [91] Y.K. Sun, I.H. Oh and S.A. Hong, Synthesis of ultrafine  $\text{LiCoO}_2$  powders by the sol-gel method, *Journal of Materials Science*, **31**(14) 3617-3621, (1996).
- [92] I.-H. Oh, S.-A. Hong and Y.-K. Sun, Low-temperature preparation of ultrafine  $\text{LiCoO}_2$  powders by the sol-gel method, *Journal of Materials Science*, **32**(12) 3177-3182, (1997).
- [93] Z.S. Peng, C.R. Wan and C.Y. Jiang, Synthesis by sol-gel process and characterization of  $\text{LiCoO}_2$  cathode materials, *Journal of Power Sources*, **72**(2) 215-220, (1998).
- [94] Y.-K. Sun, Cycling behaviour of  $\text{LiCoO}_2$  cathode materials prepared by PAA-assisted sol-gel method for rechargeable lithium batteries, *Journal of Power Sources*, **83**(1-2) 223-226, (1999).
- [95] W.-S. Yoon and K.-B. Kim, Synthesis of  $\text{LiCoO}_2$  using acrylic acid and its electrochemical properties for Li secondary batteries, *Journal of Power Sources*, **81-82** 517-523, (1999).

- [96] S.G. Kang, S.Y. Kang, K.S. Ryu and S.H. Chang, Electrochemical and structural properties of HT-LiCoO<sub>2</sub> and LT-LiCoO<sub>2</sub> prepared by the citrate sol-gel method, *Solid State Ionics*, **120**(1-4) 155-161, (1999).
- [97] L. Predoana, A. Barau, M. Zaharescu, H. Vasilchina, N. Velinova, B. Banov and A. Momchilov, Advanced Techniques for LiCoO<sub>2</sub> Preparation and Testing, *Proceedings of the International Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing"*, (2004).
- [98] L. Predoana, A. Barau, M. Zaharescu, H. Vassilchina, N. Velinova, B. Banov and A. Momchilov, Electrochemical properties of the LiCoO<sub>2</sub> powder obtained by sol-gel method, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**(2-3) 1137-1142, (2007).
- [99] L. Li, W.H. Meyer, G. Wegner and M. Wohlfahrt-Mehrens, Synthesis of Submicrometer-Sized Electrochemically Active Lithium Cobalt Oxide via a Polymer Precursor, *Advanced Materials*, **17**(8) 984-988, (2005).
- [100] L.J. Fu, H. Liu, C. Li, Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze and H.Q. Wu, Electrode materials for lithium secondary batteries prepared by sol-gel methods, *Progress in Materials Science*, **50**(7) 881-928, (2005).
- [101] R.B. Khomane, A.C. Agrawal, B.D. Kulkarni, S. Gopukumar and A. Sivashanmugam, Preparation and electrochemical characterization of lithium cobalt oxide nanoparticles by modified sol-gel method, *Materials Research Bulletin*, **43**(8-9) 2497-2503, (2008).
- [102] C. Zhu, C. Yang, W.-D. Yang, C.-Y. Hsieh, H.-M. Ysai and Y.-S. Chen, High performances of ultrafine and layered LiCoO<sub>2</sub> powders for lithium batteries by a novel sol-gel process, *Journal of Alloys and Compounds*, **496**(1-2) 703-709, (2010).
- [103] N. Ding, X.W. Ge and C.H. Chen, A new gel route to synthesize LiCoO<sub>2</sub> for lithium-ion batteries, *Materials Research Bulletin*, **40**(9) 1451-1459, (2005).
- [104] M.Y. Song, R. Lee and I. Kwon, Synthesis by sol-gel method and electrochemical properties of LiNi<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>2</sub> cathode materials for lithium secondary battery, *Solid State Ionics*, **156**(3-4) 319-328, (2003).
- [105] G.T.-K. Fey, Z.-X. Weng, J.-G. Chen and T. Prem Kumar, Electroanalytical studies on sol-gel derived LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>, *Materials Chemistry and Physics*, **82**(1) 5-15, (2003).
- [106] C. Julien, L. El-Farh, S. Rangan and S. Massot, Studies of LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> Cathode Material Prepared by the Citric Acid-Assisted Sol-Gel Method for Lithium Batteries, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **15**(1) 63-72, (1999).
- [107] G.T.K. Fey, R.F. Shiu, V. Subramanian, J.G. Chen and C.L. Chen, LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> cathode materials synthesized by the maleic acid assisted sol-gel method for lithium batteries, *Journal of Power Sources*, **103**(2) 265-272, (2002).
- [108] G.T.-K. Fey, V. Subramanian and C.-Z. Lu, Tartaric acid-assisted sol-gel synthesis of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> and its electrochemical properties as a cathode material for lithium batteries, *Solid State Ionics*, **152-153** 83-90, (2002).

- [109] L. Hernán, J. Morales, L. Sánchez and J. Santos, Use of Li-M-Mn-O [M=Co, Cr, Ti] spinels prepared by a sol-gel method as cathodes in high-voltage lithium batteries, *Solid State Ionics*, **118**(3-4) 179-185, (1999).
- [110] M. Yoshimura and K. Byrappa, Hydrothermal processing of materials: past, present and future, *Journal of Materials Science*, **43**(7) 2085-2103, (2008).
- [111] D. Larcher, M.R. Palacin, G.G. Amatucci and J.-M. Tarascon, Electrochemically Active LiCoO<sub>2</sub> and LiNiO<sub>2</sub> Made by Cationic Exchange under Hydrothermal Conditions, *Journal of the Electrochemical Society*, **144**(2) 408-417, (1997).
- [112] M. Tabuchi and H.K. Kazuaki Ado, Hikari Sakaebe, Hiroyuki Kageyama, Christian Masquelier, Masao Yonemura, Atsushi Hirano and Ryoji Kanno, Preparation of LiCoO<sub>2</sub> and LiCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> using hydrothermal reactions, *Journal of Materials Chemistry*, (9) 199-204, (1999).
- [113] A. Burukhin, O. Brylev, P. Hany and B.R. Churagulov, Hydrothermal synthesis of LiCoO<sub>2</sub> for lithium rechargeable batteries, *Solid State Ionics*, **151**(1-4) 259-263, (2002).
- [114] X. Qian and et al., The preparation of LiCoO<sub>2</sub> nanoplates via a hydrothermal process and the investigation of their electrochemical behavior at high rates, *Nanotechnology*, **20**(11) 115608, (2009).
- [115] S.-K. Chang, H.-J. Kweon, B.-K. Kim, D.-Y. Jung and Y.-U. Kwon, Syntheses of LiCoO<sub>2</sub> for cathode materials of secondary batteries from reflux reactions at 130-200 °C, *Journal of Power Sources*, **104**(1) 125-131, (2002).
- [116] Y.H. Shin, S.-M. Koo, D.S. Kim, Y.-H. Lee, B. Veriansyah, J. Kim and Y.-W. Lee, Continuous hydrothermal synthesis of HT-LiCoO<sub>2</sub> in supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, **50**(3) 250-256, (2009).
- [117] I. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe and Z. Ogumi, Lithium-ion transfer on a Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> thin film electrode prepared by pulsed laser deposition--Effect of orientation, *Journal of Power Sources*, **172**(2) 933-937, (2007).
- [118] C.-L. Liao and K.-Z. Fung, Lithium cobalt oxide cathode film prepared by rf sputtering, *Journal of Power Sources*, **128**(2) 263-269, (2004).
- [119] W.-S. Kim, Characteristics of LiCoO<sub>2</sub> thin film cathodes according to the annealing ambient for the post-annealing process, *Journal of Power Sources*, **134**(1) 103-109, (2004).
- [120] J.F. Whitacre, W.C. West, E. Brandon and B.V. Ratnakumar, Crystallographically Oriented Thin-Film Nanocrystalline Cathode Layers Prepared Without Exceeding 300°C, *Journal of the Electrochemical Society*, **148**(10) A1078-A1084, (2001).
- [121] J. Pracharová, J. Pridal, J. Bludská, I. Jakubec, V. Vorlíček, Z. Málková, T. Dikonimos Makris, R. Giorgi and L. Jastrabík, LiCoO<sub>2</sub> thin-film cathodes grown by RF sputtering, *Journal of Power Sources*, **108**(1-2) 204-212, (2002).

- [122] S.-W. Jeon, J.-K. Lim, S.-H. Lim and S.-M. Lee, As-deposited  $\text{LiCoO}_2$  thin film cathodes prepared by rf magnetron sputtering, *Electrochimica Acta*, **51**(2) 268-273, (2005).
- [123] S.-I. Cho and S.-G. Yoon, Characterization of  $\text{LiCoO}_2$  Thin Film Cathodes Deposited by Liquid-Delivery Metallorganic Chemical Vapor Deposition for Rechargeable Lithium Batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, **149**(12) A1584-A1588, (2002).
- [124] S.-I. Cho and S.-G. Yoon, Improvement of discharge capacity of  $\text{LiCoO}_2$  thin-film cathodes deposited in trench structure by liquid-delivery metalorganic chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters*, **82**(19) 3345-3347, (2003).
- [125] C.-T. Ni and K.-Z. Fung, Fabrication of  $\text{LiCoO}_2$  thin films on flexible stainless steel substrate for lithium ion batteries, *Solid State Ionics*, **179**(21-26) 1230-1233, (2008).
- [126] M.-K. Kim, H.-T. Chung, Y.-J. Park, J.-G. Kim, J.-T. Son, K.-S. Park and H.-G. Kim, Fabrication of  $\text{LiCoO}_2$  thin films by sol-gel method and characterisation as positive electrodes for  $\text{Li}/\text{LiCoO}_2$  cells, *Journal of Power Sources*, **99**(1-2) 34-40, (2001).
- [127] M.-K. Kim, K.-S. Park, J.-T. Son, J.-G. Kim, H.-T. Chung and H.-G. Kim, The electrochemical properties of thin-film  $\text{LiCoO}_2$  cathode prepared by sol-gel process, *Solid State Ionics*, **152-153** 267-272, (2002).
- [128] V. Patil, A. Patil, J.-W. Choi, Y.-P. Lee, Y. Yoon, H.-J. Kim and S.-J. Yoon,  $\text{LiCoO}_2$  thin film cathodes grown by sol-gel method, *Journal of Electroceramics*, (2007).
- [129] Y.H. Rho, K. Kanamura and T. Umegaki,  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Thin-Film Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, **150**(1) A107-A111, (2003).
- [130] F. Švegl and B. Orel, Preparation of Lithiated Co- and Ni-Oxide Powders and Thin Films by Wet Chemistry Processing, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **14**(2) 187-201, (1999).
- [131] F.T. Quinlan, R. Vidu, L. Predoana, M. Zaharescu, M. Gartner, J. Groza and P. Stroeve, Lithium Cobalt Oxide ( $\text{LiCoO}_2$ ) Nanocoatings by Sol/Gel Methods, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43**(10) 2468-2477, (2004).
- [132] K.W. Kim, S.I. Woo, K.-H. Choi, K.-S. Han and Y.-J. Park, Microfabrication of  $\text{LiCoO}_2$  film using liquid source misted chemical deposition technique, *Solid State Ionics*, **159**(1-2) 25-34, (2003).
- [133] S. Koike and K. Tatsumi, Preparation and performances of highly porous layered  $\text{LiCoO}_2$  films for lithium batteries, in Elsevier Science Bv, (2007).
- [134] M. Yoshimura, S.-E. Yoo, M. Hayashi and N. Ishizawa, Preparation of  $\text{BaTiO}_3$  thin film by hydrothermal electrochemical method, *Japanese Journal of Applied Physics*, **28**(11) L2007-L2009, (1989).

- [135] W.L. Suchanek and M. Yoshimura, Preparation of Strontium Titanate thin films by the hydrothermal-electrochemical method in a solution flow system, *Journal of the American Ceramic Society*, **81**(11) 2864-2868, (1998).
- [136] M. Yoshimura, W. Urushihara, M. Yashima and M. Kakihama,  $\text{CaTiO}_3$  coating on TiAl by hydrothermal-electrochemical technique, *Intermetallics*, **3** 125-128, (1995).
- [137] K.-S. Han, S.-W. Song and M. Yoshimura, Fabrication in a Single Synthetic Step of Electrochemically Active  $\text{LiMO}_2$  (M = Ni and Co) Thin-Film Electrodes Using Soft Solution Processing at 20-200°C, *Chemistry of Materials*, **10**(8) 2183-2188, (1998).
- [138] K.-S. Han, S.-W. Song, T. Watanabe and M. Yoshimura, Simultaneous and Direct Fabrication of Lithium Cobalt Oxide Film and Powder Using Soft Solution Processing at 100°C, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2**(2) 63-66, (1999).
- [139] S.-W. Song, K.-S. Han and M. Yoshimura, Effect of 20°C–200°C Fabrication Temperature on Microstructure of Hydrothermally Prepared  $\text{LiCoO}_2$  Films, *Journal of the American Ceramic Society*, **83**(11) 2839-2844, (2000).
- [140] S.-W. Song, K.-S. Han, I. Sasagawa, T. Watanabe and M. Yoshimura, Effect of LiOH concentration change on simultaneous preparation of  $\text{LiCoO}_2$  film and powder by hydrothermal method, *Solid State Ionics*, **135**(1-4) 277-281, (2000).
- [141] T. Watanabe, H. Uono, S.-W. Song, K.-S. Han and M. Yoshimura, Direct Fabrication of  $\text{LiCoO}_2$  Films on Various Substrates in Flowing Aqueous Solutions at 150°C, *Journal of Solid State Chemistry*, **162**(2) 364-370, (2001).
- [142] K.-S. Han, S.-W. Song, H. Fujita, M. Yoshimura, E.J. Cairns and S.-H. Chang, Direct Electroplating of Lithium Cobalt Oxide Film on Platinum Substrate in 100°–200°C Aqueous Solution, *Journal of the American Ceramic Society*, **85**(10) 2444-2448, (2002).
- [143] Y. Tao, Z. Chen, B. Zhu and W. Huang, Preparation of preferred oriented  $\text{LiCoO}_2$  thin films by soft solution processing, *Solid State Ionics*, **161**(1-2) 187-192, (2003).
- [144] K.-S. Han, Seung Wan Song and Masahiro Yoshimura, Room-Temperature Fabrication of Lithium Cobalt Oxide Thin-Film Electrodes by Lithium Hydroxide Solution Treatment, *Journal of the American Ceramic Society*, **81**(9) 2465-2468, (1998).
- [145] D. Gao, Y. Li, X. Lai, J. Bi and D. Lin, Room-temperature synthesis of crystallized  $\text{LiCoO}_2$  thin films by electrochemical technique, *Journal of Alloys and Compounds*, **509**(3) 697-703, (2011).
- [146] Y. Tao, B. Zhu and Z. Chen, Synthesis mechanisms of lithium cobalt oxide prepared by hydrothermal-electrochemical method, *Journal of Alloys and Compounds*, **430**(1-2) 222-225, (2007).
- [147] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, ed. Gauthier-Villars. 1963. 644.

- [148] J. Chivot, L. Mendoza, C. Mansour, T. Pauporté and M. Cassir, New insight in the behaviour of Co-H<sub>2</sub>O system at 25-150 °C, based on revised Pourbaix diagrams, *Corrosion Science*, **50**(1) 62-69, (2008).
- [149] N.V. Plyasunova, Y. Zhang and M. Muhammed, Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions: V. hydrolysis and hydroxo-complexes of Co<sup>2+</sup> at 298.15 K, *Hydrometallurgy*, **48**(2) 153-169, (1998).
- [150] C.M. Criss and J.W. Cobble, The Thermodynamic Properties of High Temperature Aqueous Solutions: IV. Entropies of the Ions up to 200°C and the Correspondence Principle 1, *Journal of the American Chemical Society*, **86**(24) 5385-5390, (1964).
- [151] C.M. Criss and J.W. Cobble, The Thermodynamic Properties of High Temperature Aqueous Solutions: V. The Calculation of Ionic Heat Capacities up to 200°C: Entropies and Heat Capacities above 200°C, *Journal of the American Chemical Society*, **86**(24) 5390-5393, (1964).
- [152] J.-H. Lee, K.-S. Han, B.-J. Lee, S.-I. Seo and M. Yoshimura, Fabrication of LiCoO<sub>2</sub> films for lithium rechargeable microbattery in an aqueous solution by electrochemical reflux method, *Electrochimica Acta*, **50**(2-3) 467-471, (2004).
- [153] K.-S. Han, S.-W. Song, S. Tsurimoto, H. Fujita, I. Sasagawa, K.-H. Choi, H.-K. Kang and M. Yoshimura, Soft Solution Processing for direct fabrication of LiMO<sub>2</sub> (M=Ni and Co) film, *Solid State Ionics*, **151**(1-4) 11-18, (2002).
- [154] K.-S. Han, P. Krtil and M. Yoshimura, Soft solution processing for fabrication of lithiated thin-film electrodes in a single synthetic step, *Journal of Materials Chemistry*, **8** 2043-2048, (1998).
- [155] M. Yoshimura, W. Suchanek and K.-S. Han, Recent developments in soft, solution processing: one step fabrication of functional double oxide films by hydrothermal-electrochemical methods, *Journal of Materials Chemistry*, (9) 77-82, (1999).



## - PARTIE A -

### Synthèse de films minces de $\text{LiCoO}_2$ par voie sol-gel

#### Sommaire

---

1. Étude du matériau synthétisé par voie sol-gel sous forme de poudre .....	79
1.1. Formulation du gel.....	79
1.2. Optimisation de la synthèse du matériau $\text{LiCoO}_2$ .....	86
1.3. Étude annexe : Propriétés de la phase $\text{LiCoO}_2$ <i>Fd3m</i> .....	102
2. Élaboration de films minces de $\text{LiCoO}_2$ par voie sol-gel .....	107
2.1. Présentation de la méthode de dépôt utilisée .....	107
2.2. Étude préliminaire : choix du substrat .....	107
2.3. Étude des propriétés d'étalement du gel.....	113
2.4. Augmentation de la densité du dépôt .....	119
2.5. Dépôt sur substrat texturé 3D .....	121
3. Réalisation de micro-accumulateurs tout solide intégrant un dépôt $\text{LiCoO}_2$ élaboré par voie sol-gel .....	123
3.1. Description du dispositif tout solide réalisé .....	123
3.2. Réalisation des micro-accumulateurs tout solide.....	123
4. Conclusions sur la synthèse de films minces élaborés par voie sol-gel .....	125
Bibliographie .....	127

---





Ce chapitre présente l'élaboration de films minces de  $\text{LiCoO}_2$  par un procédé de synthèse sol-gel. Dans un premier temps, le matériau a été synthétisé sous forme de poudre afin d'optimiser le procédé sol-gel tant d'un point de vue de la formulation du gel que du traitement thermique final. Les propriétés structurales et électrochimiques des poudres synthétisées seront présentées. Dans un deuxième temps, l'élaboration des films minces par la synthèse sol-gel sera exposée.

## 1. Étude du matériau synthétisé par voie sol-gel sous forme de poudre

Les résultats obtenus dans la littérature pour la synthèse de poudres de  $\text{LiCoO}_2$  par voie sol-gel ont été présentés dans le premier chapitre de ce manuscrit. Cette partie présentera notre étude sur la formulation du gel avec notamment le choix des précurseurs ainsi que l'optimisation du procédé de synthèse. Le but est d'optimiser le procédé pour obtenir une phase  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  cristallisée en minimisant la température de recuit et la quantité de matières organiques à décomposer lors du traitement thermique afin de pouvoir transférer le procédé à l'élaboration de films minces denses.

Afin d'améliorer la compréhension dans la suite du manuscrit, la fonction f fera référence au ratio molaire des fonctions acides de l'agent chélatant introduites dans le gel par rapport aux charges totales des ions métalliques (+I pour Li et +II pour Co).

### 1.1. Formulation du gel

#### 1.1.1. Choix des précurseurs et description des conditions de synthèse

Nous avons choisi de travailler avec des acétates métalliques comme source de cobalt et de lithium (Figure 2-1a et b). Dans un premier temps, le solvant choisi a été l'eau et deux acides organiques ont été testés comme agent chélatant : l'acide citrique et l'acide acrylique (Figure 2-1c et d).

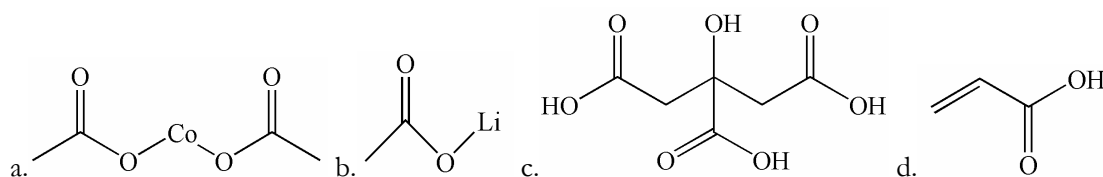


Figure 2-1 : Schéma des molécules de précurseurs : acétate de cobalt (a), acétate de lithium (b), acide citrique (c) et acide acrylique (d).

L'acide citrique présente trois fonctions acide carboxylique qui peuvent potentiellement s'hydrolyser pour former le réseau organique alors que l'acide acrylique n'en possède qu'une. Cependant, la molécule d'acide acrylique présente deux formes mésomères (Figure 2-2) avec une délocalisation électronique de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$ . La présence du groupe carboxyle attracteur d'électrons entraîne une forte polarisation de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  qui va contribuer à la formation du réseau polymère.

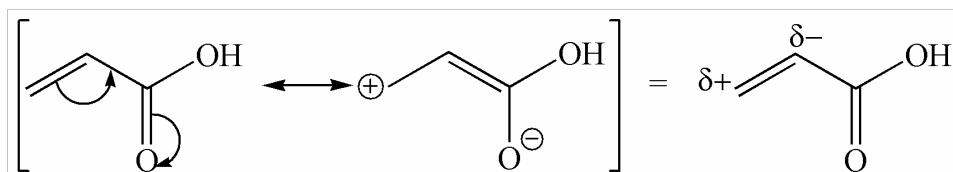


Figure 2-2 : Formes mésomères de la molécule d'acide acrylique.

Dans la littérature, le pH est rapporté comme un paramètre primordial pour la synthèse sol-gel [1, 2]. En effet, les fonctions carboxyles doivent rester sous forme acide et ne pas s'hydrolyser en carboxylates pour permettre la polymérisation. Dans le cas de l'acide acrylique, la mésométrie de la molécule a tendance à stabiliser le groupement carboxyle. Ainsi, le pKa de l'acide acrylique est de 4,25 alors que celui de l'acide citrique est de 3,13. L'acide citrique est donc un acide plus fort que l'acide acrylique et les fonctions carboxyles peuvent se déprotoner très facilement, d'où l'importance du contrôle du pH. Dans le cas de l'acide acrylique, les fonctions carboxyles sont stabilisées par la mésométrie et donc beaucoup moins réactives. C'est pour cette raison que nous avons choisi d'utiliser l'acide acrylique comme agent chélatant.

Le mode opératoire initial a été établi à l'aide de l'étude bibliographique présentée dans la première partie de ce manuscrit. La Figure 2-3 représente les différentes étapes de la synthèse. Le procédé commence par la dissolution des précurseurs lithium et cobalt sous agitation puis l'ajout de l'agent chélatant, ici l'acide acrylique. L'ensemble est placé au bain marie à 75°C, pendant 24h, sous agitation, pour former le sol. Le sol est ensuite transformé en gel par évaporation d'une partie du solvant à 75°C (flacon ouvert). Le gel subit ensuite un traitement thermique pour obtenir une poudre, le but étant de synthétiser la phase rhomboédrique  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  pure.

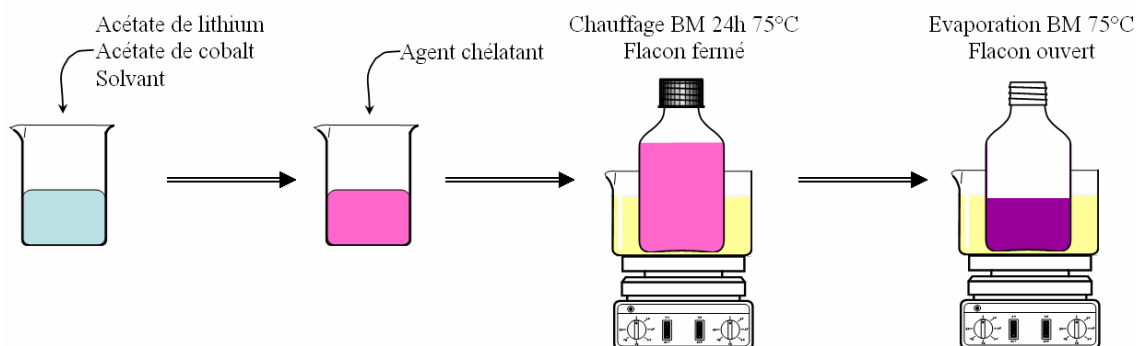


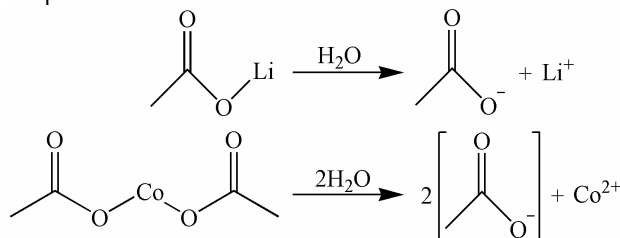
Figure 2-3 : Schéma de principe des différentes étapes de la synthèse par voie sol-gel.

### 1.1.2. Formation du gel

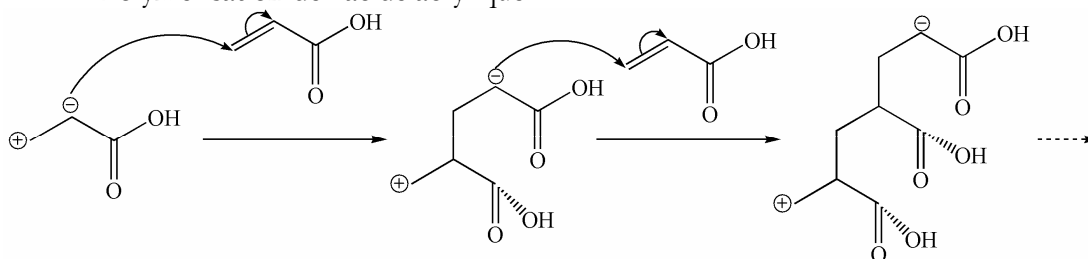
#### 1.1.2.1. Étude du mécanisme réactionnel

Afin de s'affranchir du contrôle du pH, nos travaux se sont donc principalement axés sur l'utilisation de l'acide acrylique comme agent chélatant. Le mécanisme de formation du réseau polymère envisagé est le suivant :

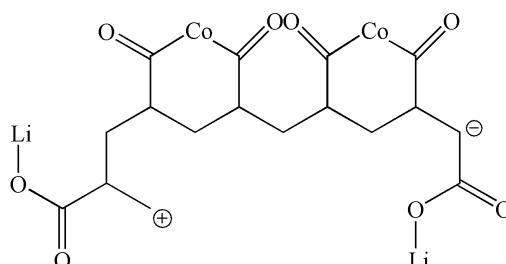
- Dissolution des précurseurs :



- Polymérisation de l'acide acrylique :



- Exemple de polymère formé :



Les acétates métalliques sont hydrolysés en acide acétique (ou acide éthanoïque). L'agent chélatant, l'acide acrylique dans notre cas, va former un réseau organique par l'ouverture de la double liaison C=C et les fonctions carboxyles du réseau vont réagir avec les cations métalliques  $\text{Li}^+$  et  $\text{Co}^{2+}$ . Les ions métalliques sont ainsi répartis de façon homogène dans le réseau polymère ce qui permet de diminuer les distances d'approche des ions lors de la réaction de formation de la phase  $\text{LiCoO}_2$ .

#### 1.1.2.2. Optimisation des conditions opératoires

##### 1.1.2.2.1. Évolution du gel lors du chauffage

La formation et l'évolution du gel au cours des différentes étapes du procédé ont été suivies par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR). Les spectres obtenus pour les précurseurs métalliques (acétates notés MOAc) et pour l'agent chélatant (acide acrylique noté AA) en milieu aqueux sont donnés respectivement sur les Figure 2-4 et Figure 2-5.

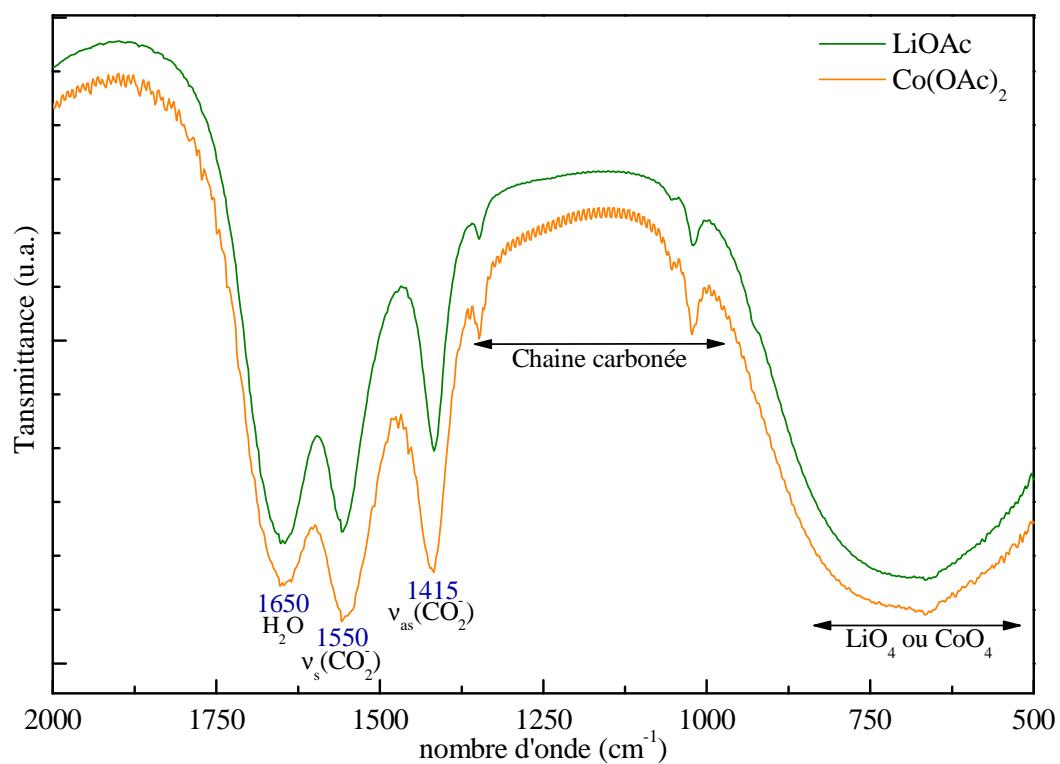


Figure 2-4 : Spectres IR des précurseurs acétates métalliques dissous dans l'eau.

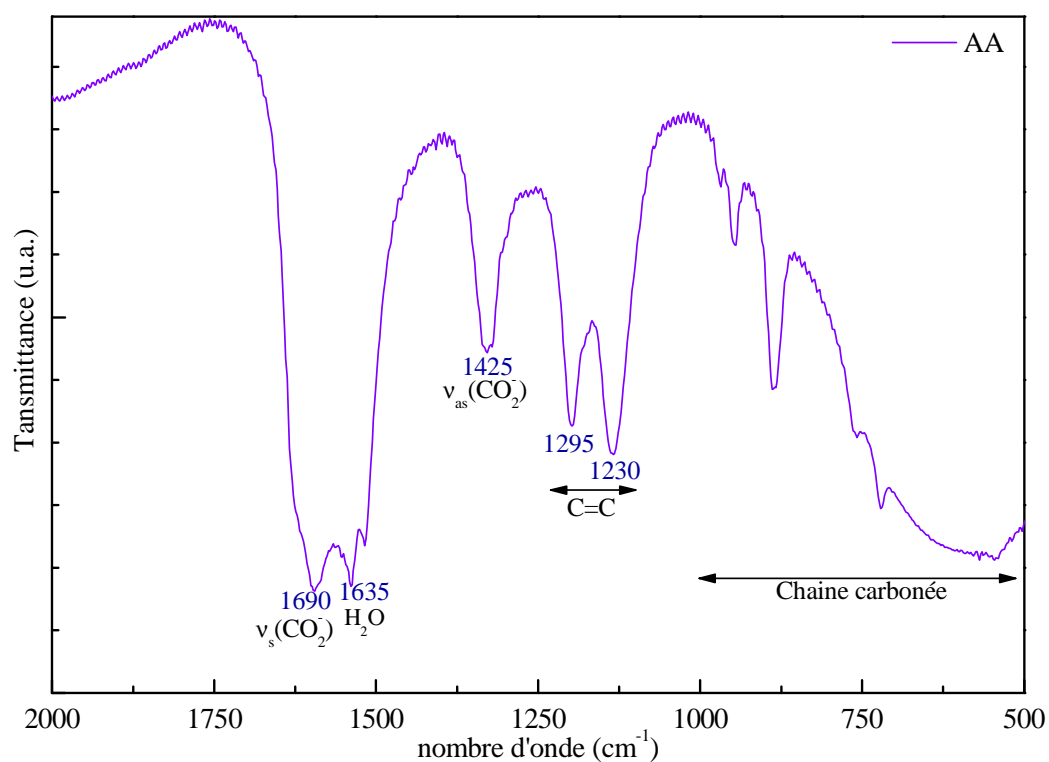


Figure 2-5 : Spectre IR de l'agent chélatant (acide acrylique) dilué dans l'eau.

Les analyses ayant été faites en milieu aqueux, une bande intense vers  $1650\text{--}1635\text{ cm}^{-1}$  apparaît traduisant la vibration des molécules  $\text{H}_2\text{O}$ . Sur les spectres des acétates métalliques, une large bande en dessous de  $800\text{ cm}^{-1}$  montre les vibrations des liaisons  $\text{Li-O}$  et  $\text{Co-O}$  [3]. Deux bandes à  $1550$  et  $1415\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux modes d'élongation respectivement symétrique et antisymétrique des groupements carboxylates. Ces valeurs sont en accord avec celles données dans la littérature par Chang [4]. Dans le cas de l'acide acrylique, ces deux bandes sont décalées vers les plus grands nombres d'ondes, respectivement à  $1690$  et  $1425\text{ cm}^{-1}$ , et plus éloignées ( $\Delta=265\text{ cm}^{-1}$  pour l'acide acrylique contre  $\Delta=135\text{ cm}^{-1}$  pour les acétates). Cette modification résulte de la variation d'environnement chimique des groupements carboxylates d'un point de vue de l'électronégativité et de la masse des atomes voisins. Elle traduit une force de liaison plus forte pour  $\text{H-OOCCH}_2$  que pour  $\text{M-OOCCH}_3$ . Sur le spectre de l'acide acrylique, une double bande intense à  $1295$  et  $1230\text{ cm}^{-1}$  traduit la présence de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  de l'agent chélatant. Ces bandes se situent à des nombres d'onde plus bas que les valeurs données dans les tables du fait de la délocalisation des électrons de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  (effet mésomère).

Un spectre FT-IR du gel (sol après évaporation à  $75^\circ\text{C}$ ) réalisé dans les mêmes conditions est présenté sur la Figure 2-6. Les bandes correspondant aux différents précurseurs sont observées. Cependant, une modification importante au niveau des bandes de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  a lieu. La double bande s'atténue pour laisser place à une nouvelle bande intense à  $1277\text{ cm}^{-1}$ . Cette modification traduit l'ouverture de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  pour former le réseau polymère. La présence d'épaulements à  $1306$  et  $1228\text{ cm}^{-1}$  traduit toutefois la présence de doubles liaisons résiduelles dans le gel. Une nouvelle bande apparaît aussi à  $1364\text{ cm}^{-1}$  démontrant la modification de la chaîne carbonée lors de la formation du gel.

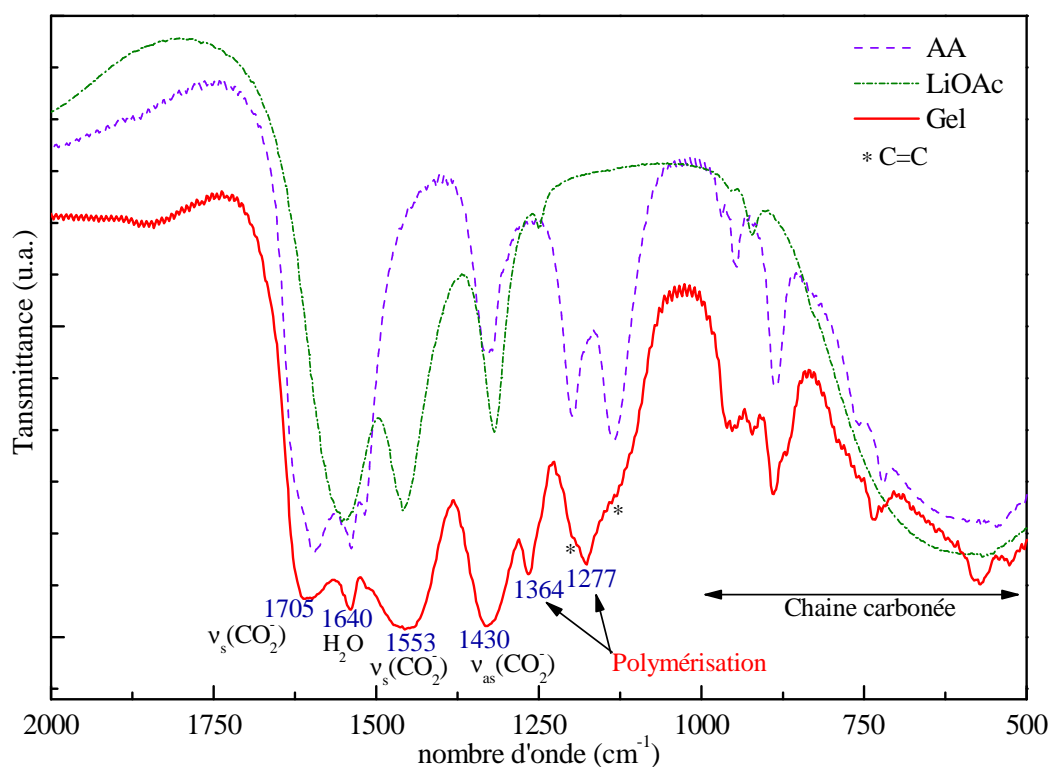


Figure 2-6 : Spectres IR du gel et des précurseurs en milieu aqueux.

Des spectres FT-IR ont été réalisés à différentes étapes du procédé : le mélange de précurseurs, le sol (mélange de précurseurs après chauffage 24h à  $75^\circ\text{C}$ ) et le gel (évaporation du sol à  $75^\circ\text{C}$ ) (Figure 2-7). Toutes les bandes présentes dans le spectre du mélange de précurseurs sont retrouvées dans ceux du sol et du gel. Cependant, le spectre du gel montre une atténuation de la bande de vibration de l'eau à  $1640\text{ cm}^{-1}$  due à l'évaporation d'une partie du solvant. D'autre part, la bande à  $1277\text{ cm}^{-1}$  traduisant l'ouverture de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  est déjà présente sur le spectre du mélange de précurseurs. Toutefois, elle s'accroît avec une atténuation des épaulements à  $1306$  et  $1228\text{ cm}^{-1}$  lors de l'étape de chauffage traduisant l'augmentation du taux de doubles liaisons  $\text{C}=\text{C}$  ayant réagies. Ainsi, l'acide acrylique a déjà commencé à polymériser lors du mélange des précurseurs mais la phase de chauffage accélère la cinétique de polymérisation. Compte tenu de ces résultats, le procédé de synthèse comportant une phase de chauffage et une phase d'évaporation sera conservé dans la suite de cette étude.

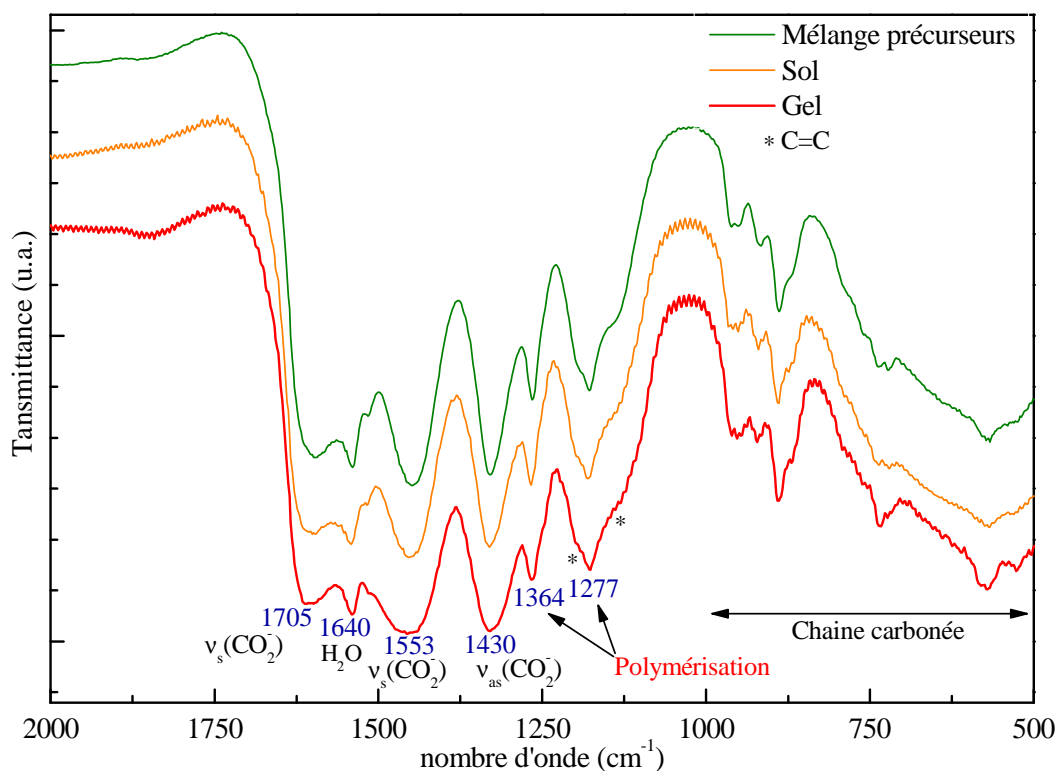


Figure 2-7 : Spectres IR du mélange de précurseurs, du sol et du gel en milieu aqueux.

#### 1.1.2.2.2. Décomposition du gel lors du traitement thermique

La décomposition du gel lors du traitement thermique a été suivie par analyse thermogravimétrique ATG couplée avec l'analyse calorimétrique différentielle DSC. Du fait de ce couplage des analyses, la vitesse de balayage choisie a été  $0,5^\circ\text{C.mn}^{-1}$  ce qui est relativement lent comparée aux vitesses classiquement utilisées en DSC ( $\sim 5$  à  $10^\circ\text{C.mn}^{-1}$ ) (Figure 2-8).

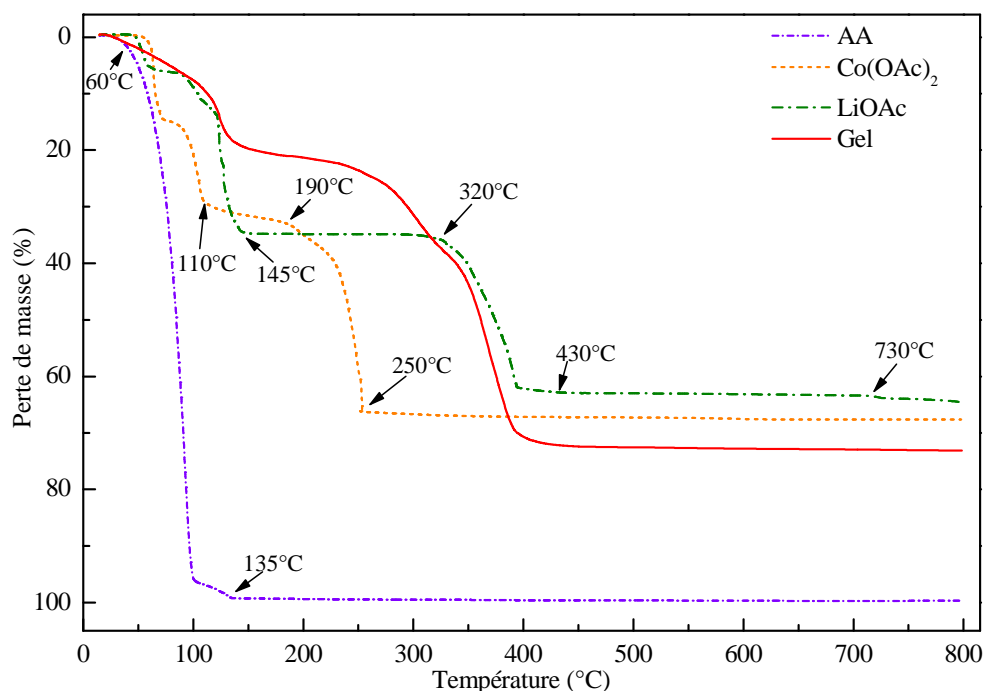


Figure 2-8 : Thermogrammes ATG obtenus pour les précurseurs, l'agent chélatant et le gel.

Dans le cas des acétates de lithium et de cobalt, les spectres montrent des pertes de masse importantes respectivement jusqu'à 110 et 145°C correspondant à la perte de l'eau adsorbée. La décomposition des acétates a lieu entre 190°C et 250°C pour l'acétate de lithium et de 320 à 430°C pour l'acétate de cobalt. Dans le cas de l'acide acrylique, la perte de masse commence à 60°C avec la désorption des molécules d'eau et la décomposition de l'agent chélatant jusqu'à 135°C. À partir de 430 °C, toute la matière organique est décomposée et aucune perte de masse n'intervient avant 730°C, correspondant au début de l'évaporation des ions lithium de l'acétate métallique. Compte tenu de ces résultats, le profil de montée en température du traitement thermique final a pu être affiné. Il consiste en une montée lente jusqu'à 450°C ( $0,5^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$ ) pour que la matière organique se décompose lentement en formant un minimum de porosités dans le matériau (dans l'objectif de synthétiser des films denses). Une rampe plus rapide ( $3^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$ ) suivie d'un palier d'une heure à la température finale sont ensuite appliqués. Le retour à la température ambiante se fait naturellement par l'inertie thermique du four utilisé. Les spectres de DSC entre 20°C et 450°C sont présentés sur la Figure 2-9. En dessous de 150°C, toutes les transformations sont endothermiques. Cependant, de 190 à 250°C et de 320 à 430°C, des pics exothermiques apparaissent correspondant respectivement aux décompositions des acétates de cobalt et de lithium. L'acétate de cobalt comportant deux fonctions acétates contre une seule pour le sel de lithium, l'énergie produite lors de sa décomposition est deux fois plus importante que dans le cas de l'acétate de lithium.

Lors du traitement thermique final du gel, ces décompositions exothermiques vont localement augmenter l'énergie apportée pour former la phase  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$ . Elles permettent donc, à apport énergétique extérieur équivalent, de diminuer la température de traitement thermique finale par rapport à une décomposition qui serait purement endothermique.



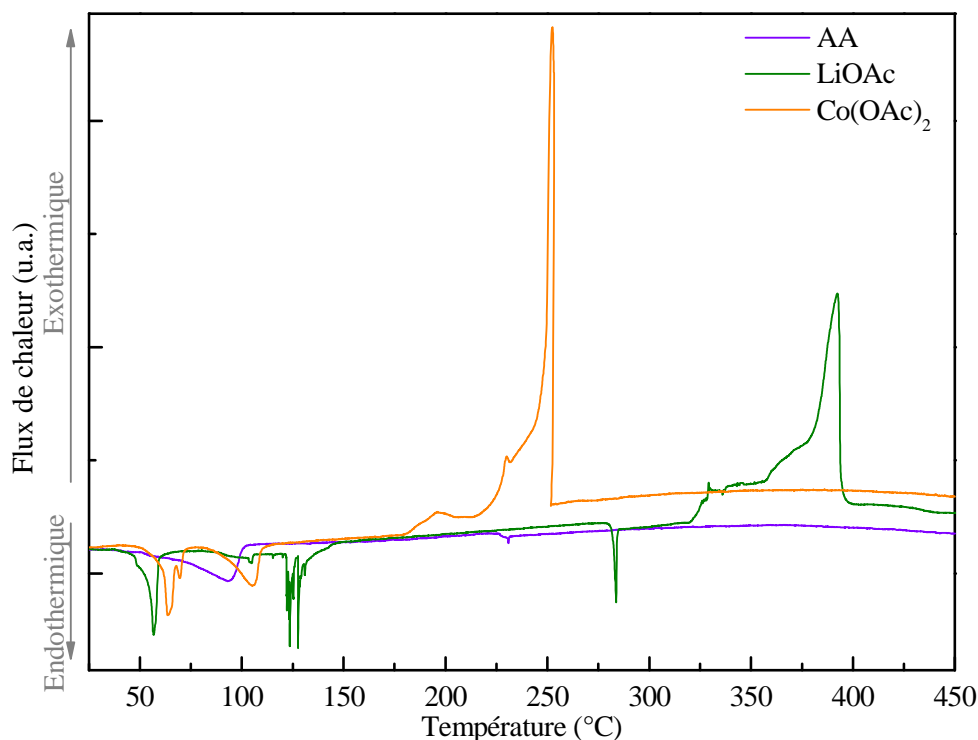


Figure 2-9 : Courbes DSC des précurseurs métalliques et de l'agent chélatant entre 25 et 450°C.

## 1.2. Optimisation de la synthèse du matériau $\text{LiCoO}_2$

### 1.2.1. Influence de la variation du taux Li/Co

Les courbes ATG ont permis de mettre en évidence une légère évaporation du lithium dès 730°C. Cette perte de lithium, même minime, risque d'entraîner, pour des traitements thermiques sous air au delà de 730°C, la synthèse d'une phase déficitaire en lithium ou la présence d'impuretés riches en cobalt de type  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Pour palier ce phénomène, plusieurs tests ont été réalisés avec un traitement thermique à 800°C et des compositions de gel légèrement excédentaire en lithium, de 2 à 6 % de surstoechiométrie en lithium par rapport au cobalt. Les diffractogrammes des rayons X indexés dans la maille rhomboédrique sont présentés sur la Figure 2-10. À un taux Li/Co de 1, le matériau synthétisé à 800°C est bien du  $\text{LiCoO}_2$  avec la présence de la phase  $R\bar{3}m$  puisque la dissociation des pics (006)/(012) et (018)/(110) est clairement visible. Cependant, un léger pic apparaît à 36,9° correspondant à la raie (311) du  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Une partie du lithium s'est évaporé lors du traitement thermique et le surplus de cobalt résultant s'est oxydé pour former une phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cubique. Un zoom de la région 36-40° montre clairement qu'à partir d'un taux Li/Co de 1,02, correspondant donc à une surstoechiométrie de 2 % de lithium, cette impureté  $\text{Co}_3\text{O}_4$  disparaît. La formulation finale du gel comprendra donc des proportions Li:Co de 1,02:1.

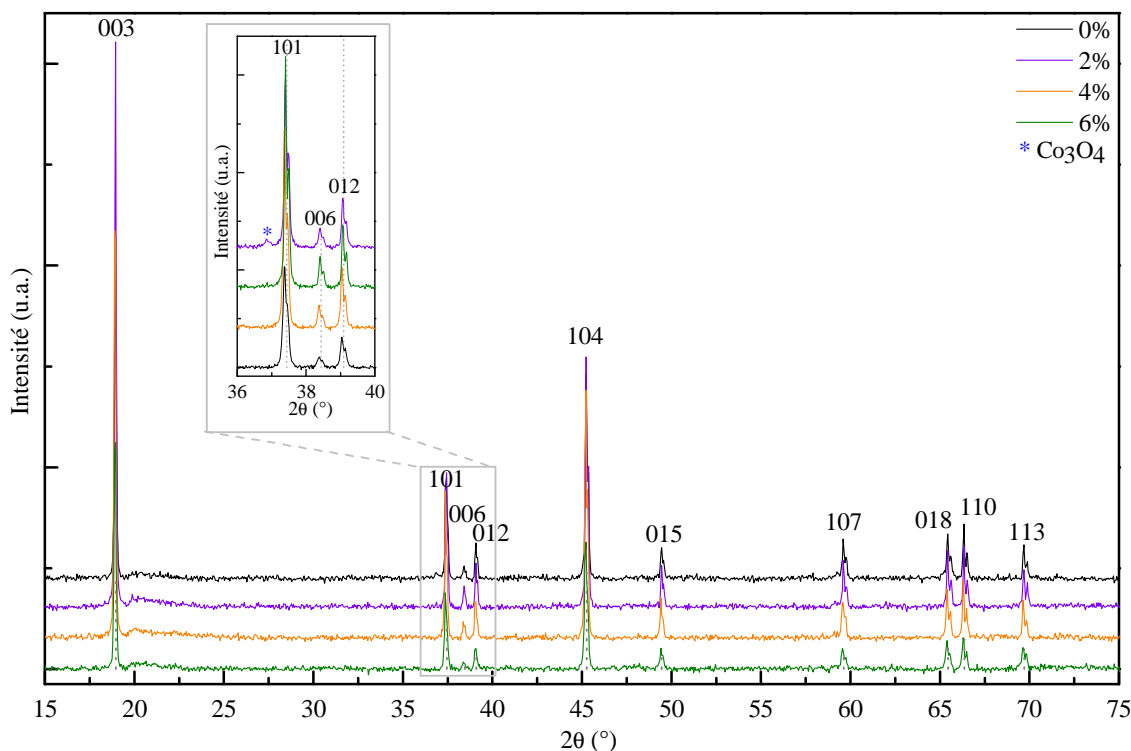


Figure 2-10 : Diffractogrammes des rayons X des poudres obtenues à 800°C à différentes surstoechiométries de lithium (les réflexions indiquées correspondent à  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$ ).

### 1.2.2. Influence de la quantité d'agent chélatant par rapport aux ions métalliques

Dans la littérature, l'influence de la quantité d'agent chélatant est étudiée à l'aide du taux de chélation  $f$ , définit par :

$$f = \frac{\text{fonctions carboxyliques}}{\text{valence totale des ions métalliques}} \quad (2-1)$$

Par exemple,  $f=1$  pour un mélange à 1 mol de  $\text{Li}^+\text{OAc}$ , 1 mol de  $\text{Co}^{+II}(\text{OAc})_2$  et 3 mol d'acide acrylique.

Des sols ont été réalisés pour des taux de chélation allant de 0,4 à 1. Lors du dépôt du sol sur une surface plane (substrat de type verre), la formation de cristaux est observée à l'œil nu après un vieillissement de 24h à température ambiante pour  $f=0,4$  (Figure 2-11).



Figure 2-11 : Observation des cristaux formés lors du dépôt du gel sur une surface plane pour  $f=0,4$ .

La diffraction des rayons X permet d'identifier ces cristaux comme étant des acétates de cobalt (Figure 2-12). Bien que cette cristallisation soit uniquement visible à l'œil nu pour  $f=0,4$ , les diffractogrammes des rayons X montrent la présence de cristaux à un taux de chélation de 0,5 avec une disparition de la cristallisation à partir de 0,6.

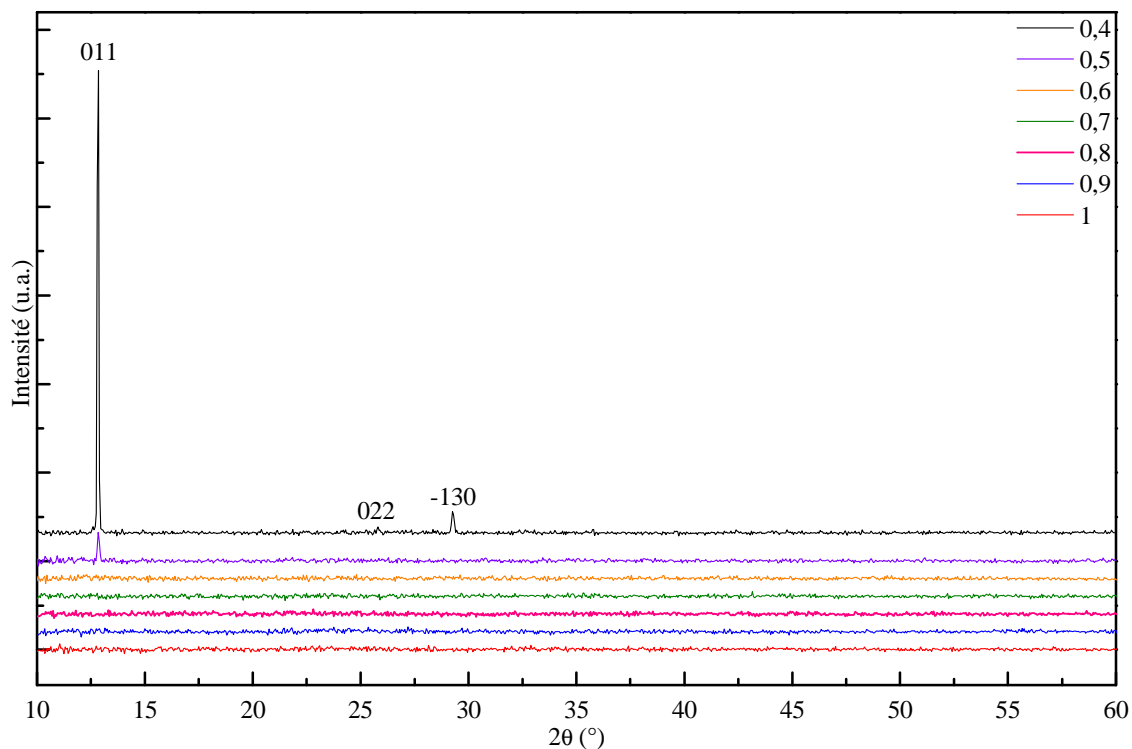


Figure 2-12 : Diffractogrammes des rayons X obtenus avec différents sols pour  $f$  compris entre 0,4 et 1 (indexation dans la maille monoclinique de l'acétate de cobalt hydrate  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

Lorsque le taux d'agent chélatant est trop faible, une grande quantité d'ions métalliques ne sont pas piégés dans le réseau polymère formé par l'acide acrylique. Ainsi, lorsque le sol est déposé sur une surface plane et laissé à l'air libre, une partie du solvant s'évapore entraînant la recristallisation des acétates de cobalt à partir des ions métalliques non piégés dans le réseau polymère. Cette recristallisation disparaît lorsque le taux de chélation est suffisamment important. Une partie des ions métalliques est alors contenue dans le réseau polymère et la polymérisation entraîne une augmentation de la viscosité du gel qui limite la diffusion des ions. Ils ne sont alors plus assez mobiles pour permettre la recristallisation en acétates. Dans le cas de l'acide acrylique, cette recristallisation disparaît à partir de  $f=0,6$  ce qui correspond à 1,8 mol d'acide acrylique pour 1 mol de  $\text{LiOAc}$  et 1 mol de  $\text{CoOAc}$ .

Le taux d'agent chélatant doit donc être suffisamment important pour piéger les ions métalliques. Cependant, comme nous l'avons vu dans la première partie de ce manuscrit, un excès d'agent chélatant peut être néfaste à la formation d'un composé  $\text{LiCoO}_2$  bien cristallisé en diminuant localement la pression partielle en  $\text{O}_2$  lors du traitement thermique [5].

L'influence du taux d'agent chélatant sur le matériau obtenu a été testée en faisant varier la quantité d'acide acrylique et en analysant la poudre obtenue après un recuit de 1h à  $800^\circ\text{C}$ . Les diffractogrammes des rayons X obtenus sont présentés sur la Figure 2-13.

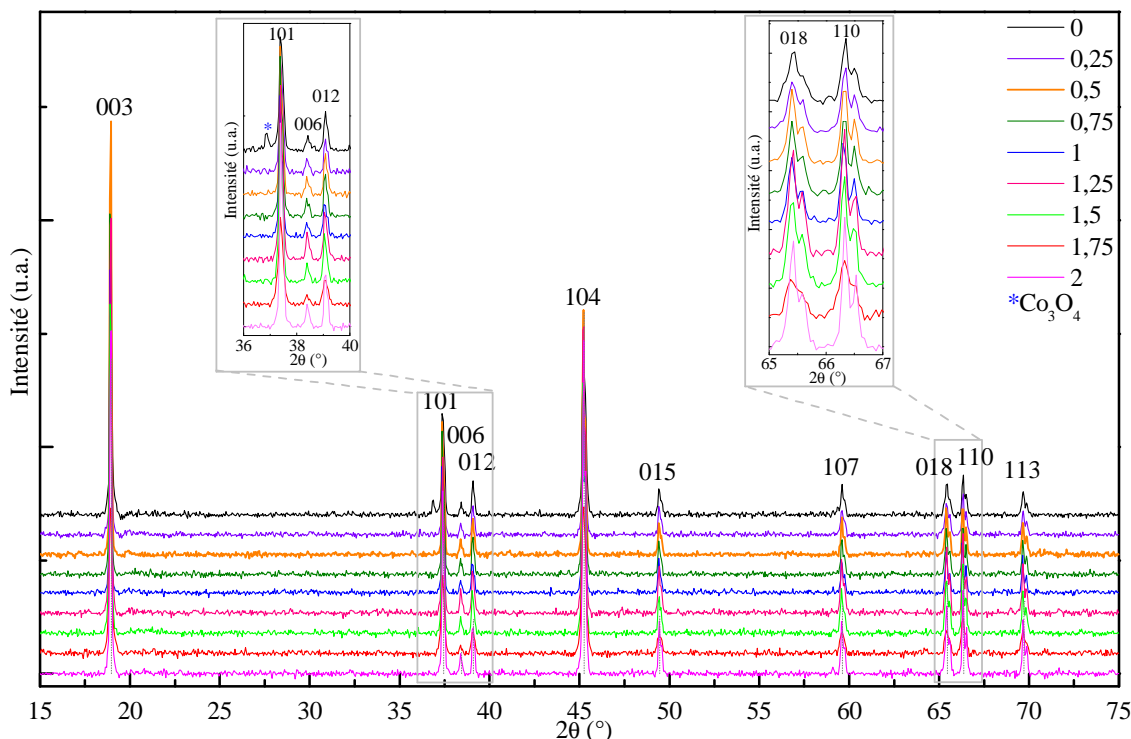


Figure 2-13 : Diffractogrammes des rayons X de poudres obtenues à 800°C pour différents taux d'agent chélatant  $f$  (les réflexions indiquées correspondent à  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$ ).

Une poudre bien cristallisée est synthétisée pour tous les taux de chélation avec la dissociation des raies (006)/(012) et (018)/(110). Cependant, en l'absence d'agent chélatant ( $f=0$ ), la raie (311) du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  apparaît à  $36,9^\circ$  indiquant une répartition inhomogène des ions métalliques dans le gel. Dès que l'agent chélatant est présent, le traitement thermique à  $800^\circ\text{C}$  mène à la formation du composé  $R\bar{3}m$  sans impuretés de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Les poudres obtenues ont été observées par microscopie électronique à balayage (Figure 2-14) et la taille moyenne des particules a été mesurée sur les images MEB (Figure 2-15). Pour  $f=0$ , les particules sont de très petite taille et de forme très inhomogène. Lorsque le taux de chélation augmente, la taille des particules croît et la forme des grains devient de plus en plus homogène. Pour  $f=1$ , les particules ont une taille homogène de  $610 \pm 60$  nm. Les grains sont bien définis et de forme homogène.

Pour comparaison, une image MEB de la poudre commerciale (Itochu 8G) couramment utilisée pour les électrodes composites d'accumulateurs Li-ion est donnée sur la Figure 2-14. La taille moyenne des particules synthétisées industriellement est de  $7,360 \pm 1,680$   $\mu\text{m}$ . La synthèse par voie sol-gel ( $f=1$ ) permet donc de synthétiser des particules environ 12 fois plus petites que les poudres commerciales traditionnelles.

Dans l'optique de réaliser des films minces denses, il est important de minimiser la quantité de composés organiques à évacuer. Une concentration en agent chélatant minimum est donc préférable. Compte tenu des résultats précédents, tant d'un point de vue structural que morphologique du composé  $\text{LiCoO}_2$  final, un taux de chélation  $f=1$  sera utilisé dans la suite de ce chapitre.

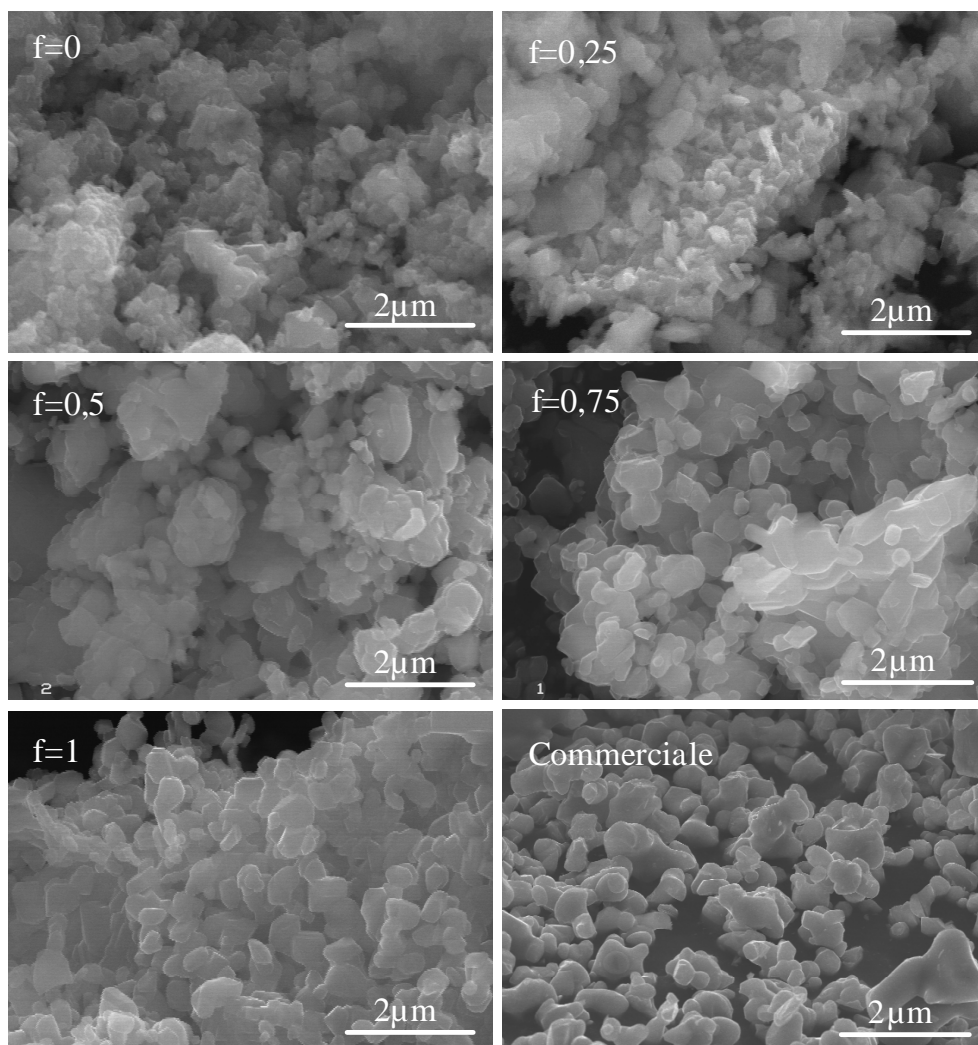


Figure 2-14 : Images MEB de poudres synthétisées à  $800^\circ\text{C}$  pour différents taux de chélation  $f$  et pour la poudre commerciale (Itochu 8G).

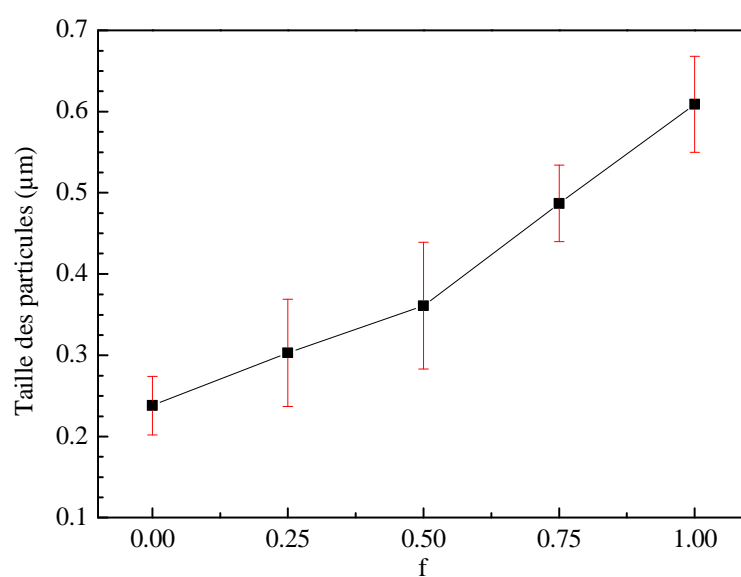


Figure 2-15 : Évolution de la taille moyenne des particules en fonction du taux de chélation  $f$ .

## 1.2.3. Influence de la température de recuit

## 1.2.3.1. Propriétés morphologiques et structurales

L'influence de la température de recuit sur les propriétés du matériau (structurales, morphologiques et électrochimiques) a été évaluée en traitant thermiquement des gels ayant une stœchiométrie Li:Co de 1:1 et un taux de chélation  $f=1$ . Le profil de montée en température est celui utilisé lors de l'ATG, à savoir une rampe lente à  $0,5^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$  jusqu'à  $450^{\circ}\text{C}$  puis une rampe à  $3^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$  suivie d'un palier d'une heure à la température finale. La diffraction des rayons X réalisée sur les poudres obtenues est présentée sur la Figure 2-16. Les indexations en noir et en rose correspondent respectivement aux indexations dans la maille rhomboédrique  $R\bar{3}m$  et dans la maille cubique  $Fd\bar{3}m$ . À  $400^{\circ}\text{C}$ , le matériau obtenu cristallise sous forme cubique  $Fd\bar{3}m$ . Lorsque la température augmente, la raie (111) à  $19,19^{\circ}$  de la phase  $Fd\bar{3}m$  se décale vers les bas angles jusqu'à  $18,95^{\circ}$ , correspondant à la raie (003) de la phase  $R\bar{3}m$ . La raie (222) de la phase cubique à  $38,95^{\circ}$  se scinde en deux raies à  $37,44^{\circ}$  et  $39,10^{\circ}$  correspondant respectivement aux raies (006) et (012) de la phase rhomboédrique. Il en va de même pour la raie (440) à  $65,99^{\circ}$  qui se scinde en deux raies (018) à  $65,46^{\circ}$  et (110) à  $66,36^{\circ}$ . À  $800^{\circ}\text{C}$  et  $900^{\circ}\text{C}$ , la raie (311) du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  apparaît à  $36,9^{\circ}$  traduisant l'évaporation d'une partie du lithium comme nous l'avons vu dans un précédent paragraphe. Un affinement de Rietveld a été réalisé avec le logiciel Fullprof sur le matériau synthétisé à  $900^{\circ}\text{C}$ . Les paramètres de maille calculés sont  $a = 2,8147 \text{ \AA}$  et  $c = 14,0517 \text{ \AA}$ , soit un rapport  $c/a$  de 4,9922. Ce résultat est en accord avec les données de la fiche JCPDS [6] montrant l'obtention, à  $900^{\circ}\text{C}$ , d'un composé bien cristallisé avec une stœchiométrie proche de  $\text{LiCoO}_2$ .

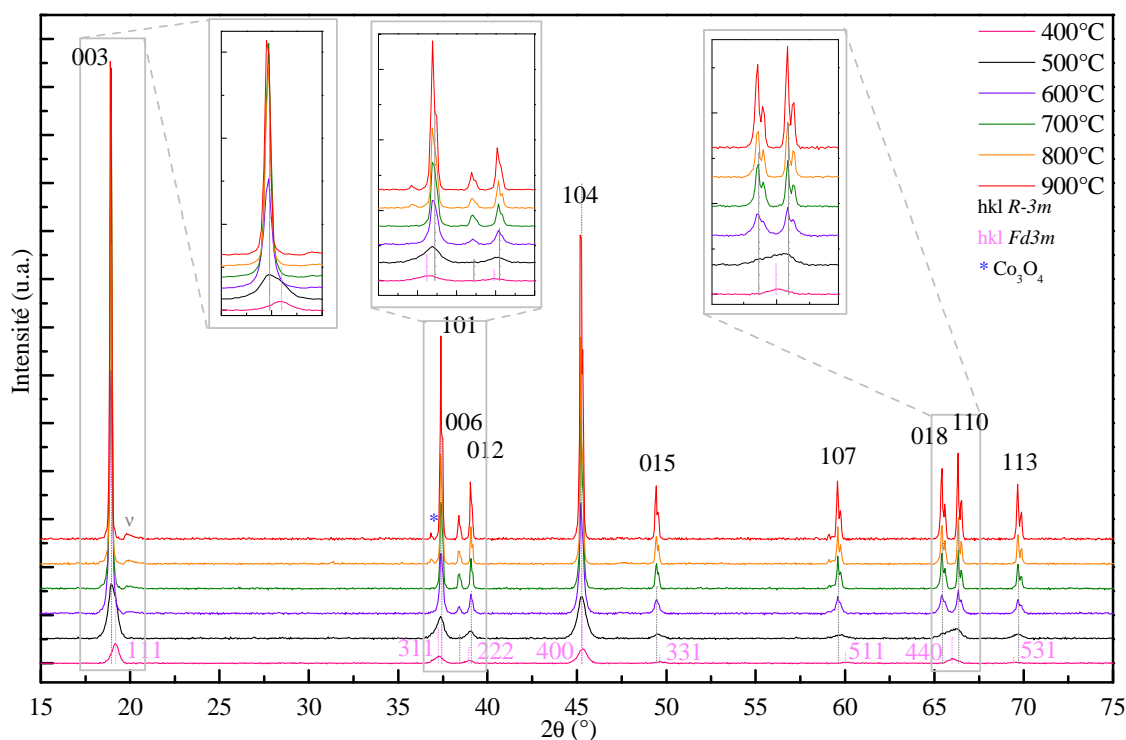


Figure 2-16 : Diffractogrammes des rayons X de poudres obtenues à différentes températures de traitement thermique (v correspond à la fluorescence X du cobalt (cf Annexes), les réflexions indiquées correspondent à  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$ ).

La séparation des raies (006)/(012) et (018)/(110) traduisant la présence de la phase  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  est clairement visible à partir de 600°C. Cependant, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la diffraction des rayons X ne permet pas de déterminer sans équivoque si le matériau est biphasé ou non, en particulier dans la zone de transition  $Fd3m / R\bar{3}m$ . Ces analyses ont donc été couplées avec la spectroscopie IR. Les modes de vibration actifs en IR pour chaque phase sont donnés dans le Tableau 2-1. Ainsi, en IR, la phase  $Fd3m$  présente cinq modes  $F_{1u}$  actifs alors que la phase  $R\bar{3}m$  ne présente que quatre modes actifs ( $2A_{2u}$  et  $2E_u$ ).

Atomes	Positions de Wyckoff	Modes actifs en IR	Modes actifs en Raman
<i><math>\text{LiCoO}_2</math> (groupe d'espace <math>R\bar{3}m</math>)</i>			
Li (0, 0, 0)	3a		
Co (0, 0, 1/2)	3b	$2A_{2u} + 2E_u$	$A_{1g} + E_g$
O (0, 0, z)	6c		
<i><math>\text{LiCoO}_2</math> (groupe d'espace <math>Fd3m</math>)</i>			
Co, Li (0, 0, 0)	16c		
Co, Li (1/2, 1/2, 1/2)	16d	$5F_{1u}$	$A_{1g} + E_g + 2F_{2g}$
O (1/4, 1/4, 1/4)	32e		

Tableau 2-1 : Positions atomiques, symétries des sites et modes optiques de vibration attendus pour les phases  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  et  $Fd3m$ .

Les spectres IR obtenus pour les différentes poudres sont présentés dans le Tableau 2-2 et la Figure 2-17. Ils ont été réalisés dans la fenêtre 750-400  $\text{cm}^{-1}$  sur un échantillon mélangé à 1 % en masse dans du KBr puis broyé. La bande à 864  $\text{cm}^{-1}$  rapportée par Huang [7] n'est donc pas visible et seuls quatre modes de vibration sont attendus pour le spectre de la phase  $Fd3m$ . Une bande intense à 667  $\text{cm}^{-1}$  apparaît dans les spectres de 400°C à 800°C et correspond à des traces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . À 400°C, un épaulement à 653  $\text{cm}^{-1}$  et trois bandes intenses à 595, 557 et 445  $\text{cm}^{-1}$  sont visibles en accord avec les bandes associées à la phase  $Fd3m$  rapportées par Huang [7]. Un spectre similaire est obtenu avec la poudre traitée à 500°C. À 600°C, les bandes à 557 et 445  $\text{cm}^{-1}$  sont atténuées. À partir de 700°C, une nouvelle bande apparaît à 526  $\text{cm}^{-1}$  et l'épaulement à 651  $\text{cm}^{-1}$  devient plus marqué. La double bande intense visible à 400°C (595 et 557  $\text{cm}^{-1}$ ) se transforme, à partir de 700°C, en une bande intense à 597  $\text{cm}^{-1}$  et un épaulement à 559  $\text{cm}^{-1}$ .

T (°C)	400	500	600	700	800	900	400[8]	600[8]	800[8]
							864		
Nombres	667*	667*	667*	667*	667*				
d'onde	653 <sup>ép</sup>	649 <sup>ép</sup>	648 <sup>ép</sup>	651	651	650	659	655	651
( $\text{cm}^{-1}$ )	595	598	600	597	597	597	600	597	597
	557	561	562	559 <sup>ép</sup>	561 <sup>ép</sup>	552 <sup>ép</sup>	568	559	556 <sup>ép</sup>
				526	523	522			525
	445	446	445 <sup>fb</sup>				430		

Tableau 2-2 : Nombres d'onde observés pour les poudres  $\text{LiCoO}_2$  obtenues à différentes températures (\* bandes impuretés, <sup>ép</sup> épaulement, <sup>fb</sup> faible bande).



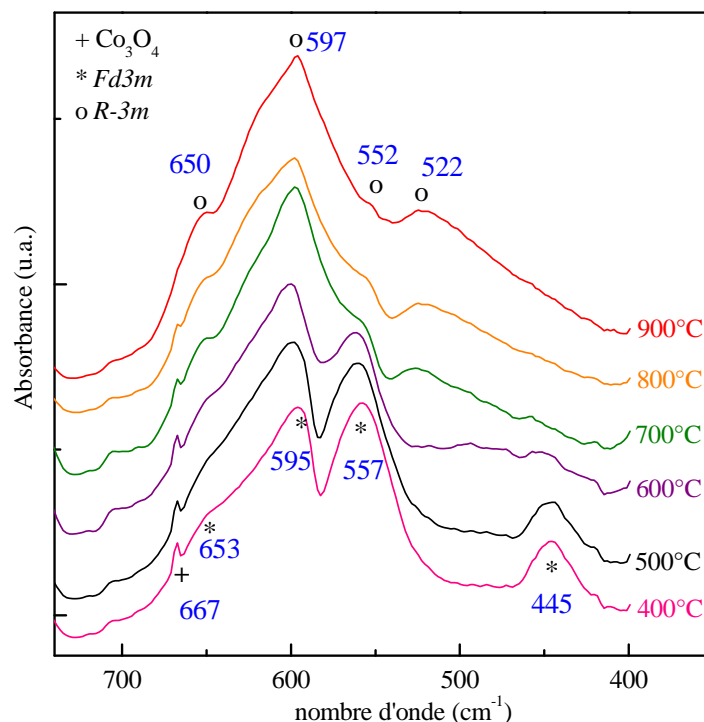


Figure 2-17 : Spectres IR des poudres synthétisées entre 400 et 900°C (1 % en masse dans KBr).

L'évolution du spectre continue jusqu'à obtenir, à 900°C, une bande très intense à 597  $\text{cm}^{-1}$  et un épaulement à 552  $\text{cm}^{-1}$  accompagnés de deux bandes à 650 et 522  $\text{cm}^{-1}$ . Ce spectre est en accord avec celui rapporté par Huang à 800°C et correspond alors à une phase  $R\bar{3}m$  pure. Cependant, même si ces analyses mettent en évidence une modification de la structure entre 600 et 700°C, elles ne permettent pas de déterminer les proportions relatives des phases  $\text{LiCoO}_2$   $Fd3m$  et  $R\bar{3}m$  présentes dans chaque échantillon.

La spectroscopie Raman a donc été employée pour quantifier ces proportions. Les modes de vibration actifs en Raman pour les phases  $\text{LiCoO}_2$   $Fd3m$  et  $R\bar{3}m$  sont rappelés dans le Tableau 2-1. Les spectres obtenus ainsi que leur déconvolution sont présentés sur la Figure 2-18. Nous pouvons remarquer que la présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ne varie pas de la même façon avec l'augmentation de température finale que sur les diffractogrammes des rayons X. Ceci peut s'expliquer par deux phénomènes. Tout d'abord, alors que la diffraction des rayons X est une analyse globale d'un volume d'échantillon, la spectroscopie Raman est une analyse locale. Il se peut alors que le faisceau soit focalisé sur une partie de l'échantillon ne contenant pas d'impuretés. Cependant, pour chaque échantillon, dix pointés ont été réalisés afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures, cette explication semble donc peu probable dans notre cas. D'autre part, la spectroscopie Raman est très sensible aux modifications de conductivité de l'échantillon. Ainsi, la phase  $\text{LiCoO}_2$   $Fd3m$  étant moins bonne conductrice que la phase  $R\bar{3}m$ , les modes de vibration de la phase cubique sont d'une moins grande intensité. Il se peut donc que les modes de vibration du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  apparaissent plus intenses par rapport à ceux du  $\text{LiCoO}_2$  sur les échantillons présentant une forte proportion de phase  $Fd3m$  sans pour autant que la quantité d'impuretés soit plus importante.



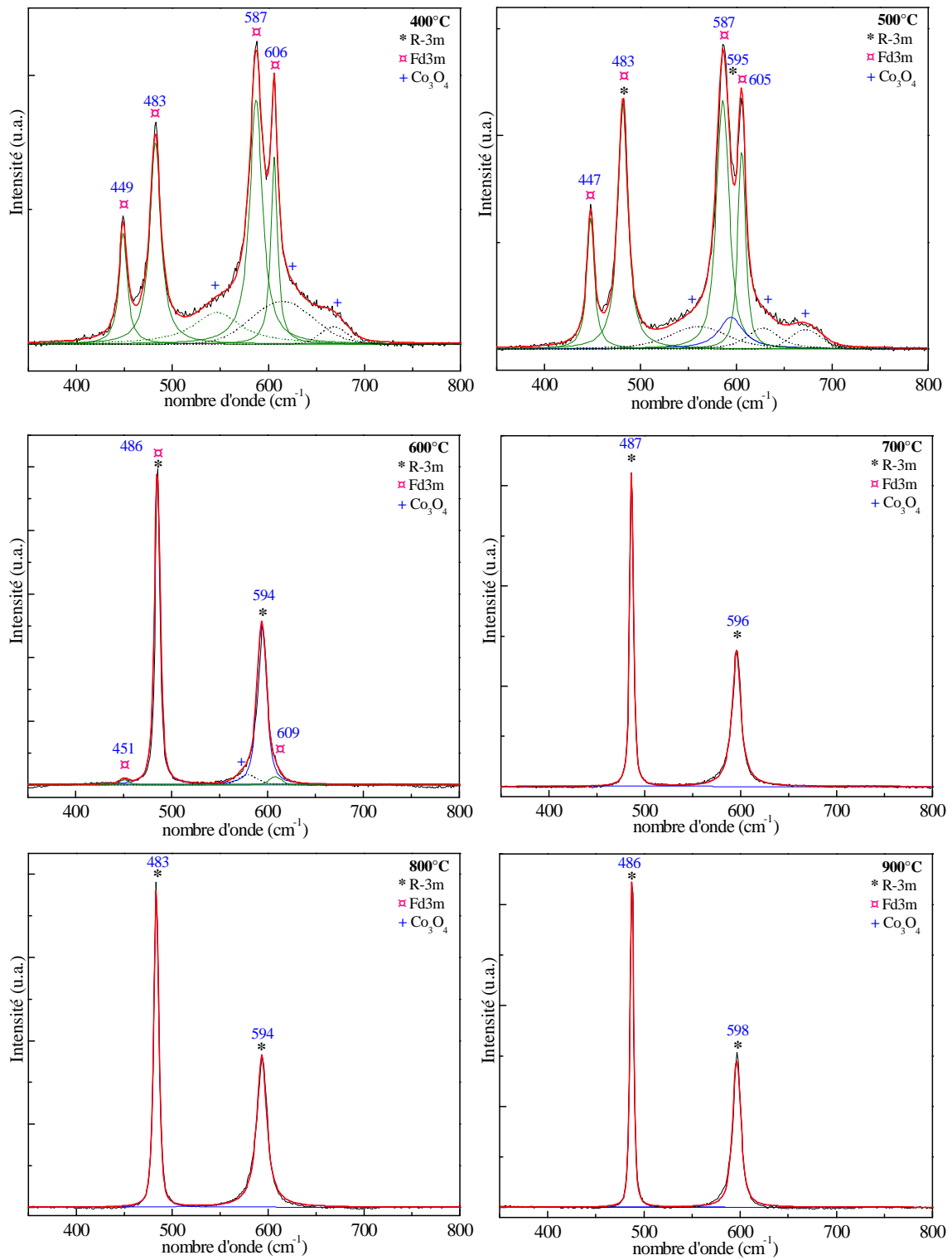


Figure 2-18 : Déconvolutions des spectres Raman obtenus pour les poudres traitées à différentes températures de recuit.

À 400°C, en dehors des traces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , seuls les quatre modes de vibration de la phase  $Fd\bar{3}m$  sont présents. À 500°C, un épaulement à 595  $\text{cm}^{-1}$  apparaît correspondant au mode de vibration  $E_g$  de la phase  $R\bar{3}m$ . À 600°C, les deux modes de vibration  $A_{1g}$  et  $E_g$  caractéristiques de la phase  $R\bar{3}m$  sont clairement visibles respectivement à 486 et 594  $\text{cm}^{-1}$ . Cependant, des traces de la phase  $Fd\bar{3}m$  subsistent à 451 et 609  $\text{cm}^{-1}$ . À partir de 700°C, seuls les modes de vibration  $A_{1g}$  et  $E_g$  de la phase  $R\bar{3}m$  sont visibles.

La déconvolution des spectres Raman permet de calculer la proportion des aires correspondant aux contributions des deux phases présentes dans les poudres (Figure 2-19). À 400°C, une phase  $\text{LiCoO}_2$   $Fd\bar{3}m$  pure est obtenue. À 500°C et 600°C, des matériaux biphasés sont synthétisés avec respectivement 20 % et 90 % de phase  $R\bar{3}m$ . Ce n'est qu'à partir de 700°C que la phase rhomboédrique  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  est synthétisée pure sans aucune trace de la phase cubique  $Fd\bar{3}m$ .

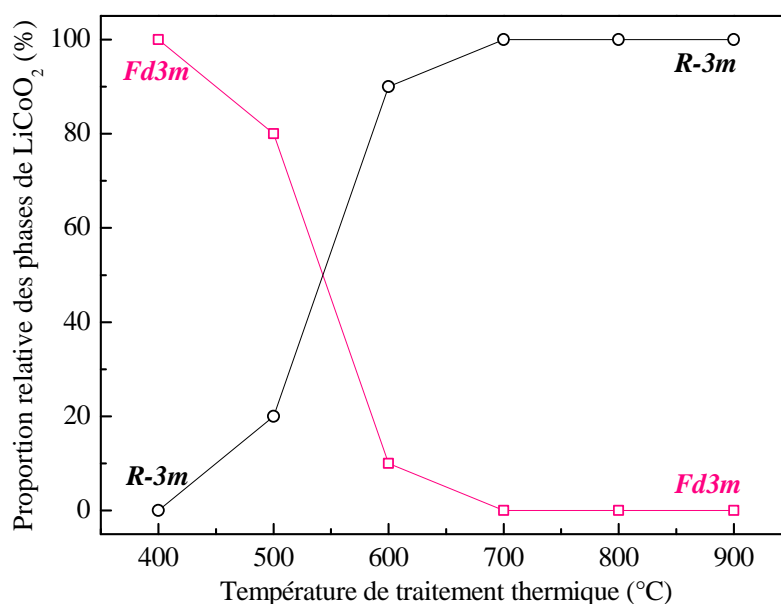


Figure 2-19 : Évolution de la proportion relative des phases  $\text{LiCoO}_2$   $Fd\bar{3}m$  et  $R\bar{3}m$  en fonction de la température de recuit finale.

L'évolution de la morphologie des poudres en fonction de la température de traitement thermique a ensuite été évaluée par microscopie électronique à balayage. Les images MEB (Figure 2-20) montrent une taille de grain et une morphologie homogène pour les poudres traitées entre 400 et 600°C. Ces agrégats sont composés de particules de taille inférieure à 100 nm. Au-delà de 600°C, une augmentation importante de la taille moyenne des particules apparaît. La croissance des grains devient hétérogène avec l'émergence de gros cristaux présentant une taille d'environ 1  $\mu\text{m}$ . À 900°C, la population de particules est à nouveau homogène et composée uniquement de gros cristaux.

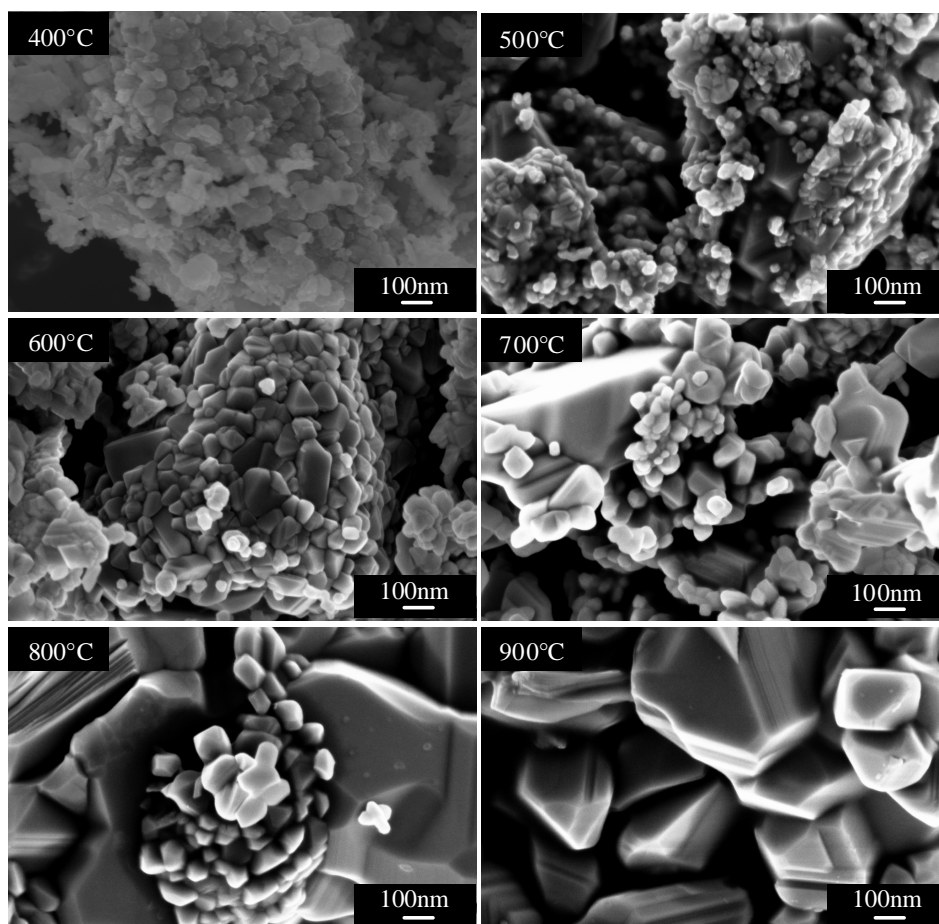


Figure 2-20 : Images MEB des poudres obtenues à différentes températures de recuit.

Ces observations sont confirmées par les analyses granulométriques présentées sur la Figure 2-21. Les mesures de surface spécifique des poudres ont été réalisées par la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller). Elles montrent une diminution de la surface spécifique lorsque la température de traitement thermique augmente avec un changement de pente à 700°C qui correspond au début de la croissance de gros cristaux.

En mettant en parallèle ces résultats de BET et la proportion relative des différentes phases évaluée par spectroscopie Raman, il est clairement visible que la modification de surface spécifique correspond au passage d'un matériau principalement cristallisé sous forme  $Fd\bar{3}m$  à un matériau majoritairement  $R\bar{3}m$ . Cette augmentation de taille de particules est donc le résultat combiné d'une modification de cristallisation de la phase spinelle vers la phase rhomboédrique et de l'apparition d'un phénomène de coalescence des grains avec l'augmentation de la température.

À 900°C, la surface spécifique n'est plus que de  $1,457 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ , soit dix fois moins qu'à 400°C. Cependant, cette valeur reste largement supérieure à celle de la poudre commerciale Itochu 8G qui présente une surface spécifique de  $0,335 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ .

Ces résultats mettent en évidence l'intérêt de la méthode sol-gel puisqu'elle permet d'obtenir des poudres plus fines présentant des surfaces spécifiques importantes. Elle est donc particulièrement adaptée pour des aspects de puissance et des problématiques de cinétique de réaction. Cependant, ces améliorations se feront au détriment de la stabilité de l'accumulateur sur le long terme.

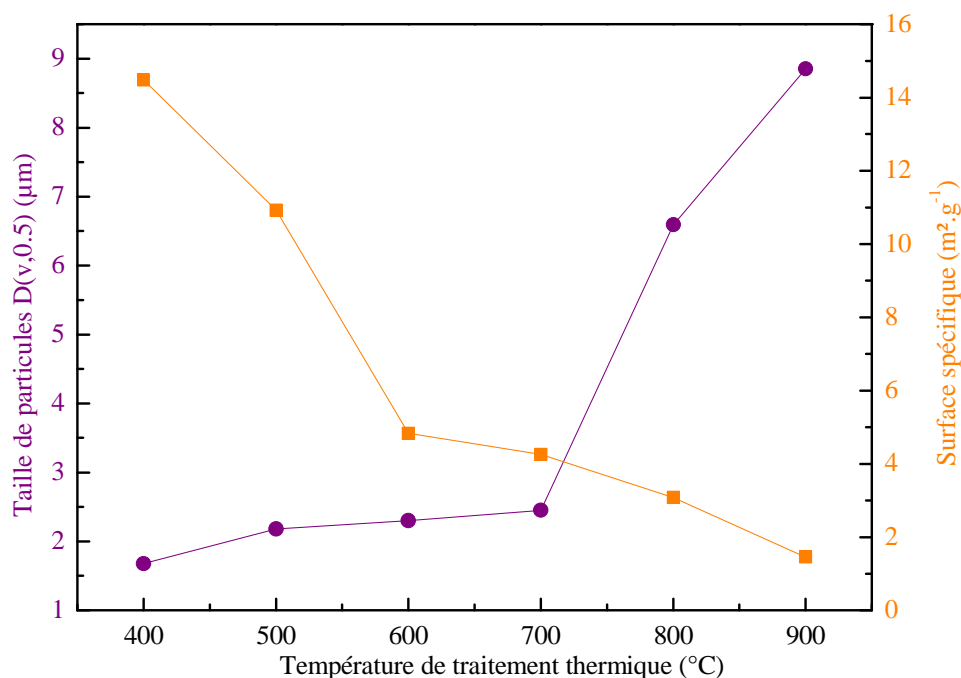


Figure 2-21 : Évolution de la taille des particules et de la surface spécifique en fonction de la température de traitement thermique.

### 1.2.3.2. Performances électrochimiques

Le comportement électrochimique des poudres de  $\text{LiCoO}_2$  synthétisées à différentes températures a été évalué en préparant des électrodes composites. Le matériau  $\text{LiCoO}_2$  sol/gel et un additif conducteur (carbone Super P) sont dispersés dans une solution de liant PVDF (Poly Fluorure de Vinylidène) dissout dans un solvant n-MP (n-MéthylPyrolidone). L'encre ainsi constituée est enduite sur un feuilard d'aluminium et séchée sous air 24h, à 50°C. L'extrait sec de l'électrode déposée est composé de 80 % en masse de matériau actif  $\text{LiCoO}_2$ . L'électrode est ensuite découpée sous forme de pastille de 14 mm de diamètre puis pressée sous 10 t et séchée sous vide 48h à 80°C pour évacuer les résidus d'eau et de solvant. Les électrodes ainsi obtenues sont ensuite intégrées dans une cellule de type pile bouton CR2032 (Figure 2-22).

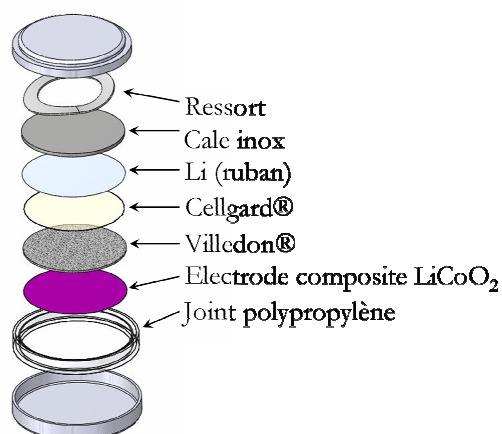


Figure 2-22 : Schéma d'une cellule de type pile bouton avant sertissage.

La contre-électrode est composée d'un disque de lithium de 16 mm de diamètre pressé sur une cale d'acier inox 316L. Les deux électrodes sont séparées par une pastille tissée de polypropylène (Villedon, Freudenberg) jouant le rôle de réservoir à électrolyte (mélange 1:1:3 d'éthylène carbonate EC, de propylène carbonate PC et de diméthylcarbonate DMC contenant  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$ ) et par un séparateur Celgard 2400 pour prévenir la propagation d'éventuelles dendrites de lithium. L'étanchéité et l'isolation sont assurées par un joint polypropylène.

Le comportement électrochimique des accumulateurs ainsi réalisés a été évalué par deux techniques :

- la voltamétrie cyclique : une fenêtre de potentiel (entre 3,0 et 4,2 V pour le  $\text{LiCoO}_2$ ) est balayée à vitesse constante relativement lente (ici  $5 \mu\text{V.s}^{-1}$  soit environ 70h par balayage).

- le cyclage galvanostatique : un courant de charge-décharge constant est appliqué entre deux bornes de potentiel.

Les voltamogrammes obtenus pour les électrodes composites comportant des poudres synthétisées à différentes températures sont donnés sur la Figure 2-23 et les pics observés sont rapportés dans le Tableau 2-3. À  $400^\circ\text{C}$ , le voltamogramme présente l'allure caractéristique du matériau cubique basse température avec une forte polarisation entre l'oxydation et la réduction, un large pic en oxydation en dessous de 3,90 V et en réduction une réaction à plus bas potentiel (3,67 V). Pour le matériau synthétisé à  $500^\circ\text{C}$ , ces pics caractéristiques de la phase  $Fd3m$  s'atténuent et la présence de la phase  $R\bar{3}m$  apparaît avec un pic en oxydation à 3,95 V et en réduction à 3,89 V. L'évolution continue avec à  $600^\circ\text{C}$  deux pics principaux en oxydation et en réduction respectivement à 3,93 V et 3,89 V. Quatre autres pics apparaissent, en oxydation à 4,08 V et 4,18 V et en réduction à 4,17 V et 4,07 V. Ils correspondent à la transition ordre/désordre de l'arrangement des ions lithium avec le passage d'une phase rhomboédrique à une phase monoclinique puis le retour à la phase rhomboédrique (cf. *Généralités, Étude bibliographique p.45*). L'intensité relative entre ces pics traduit la pureté de la phase synthétisée et vraisemblablement le caractère plus ou moins ordonné. Un pic en réduction à 3,66 V subsiste traduisant la présence d'une phase  $Fd3m$  résiduelle.

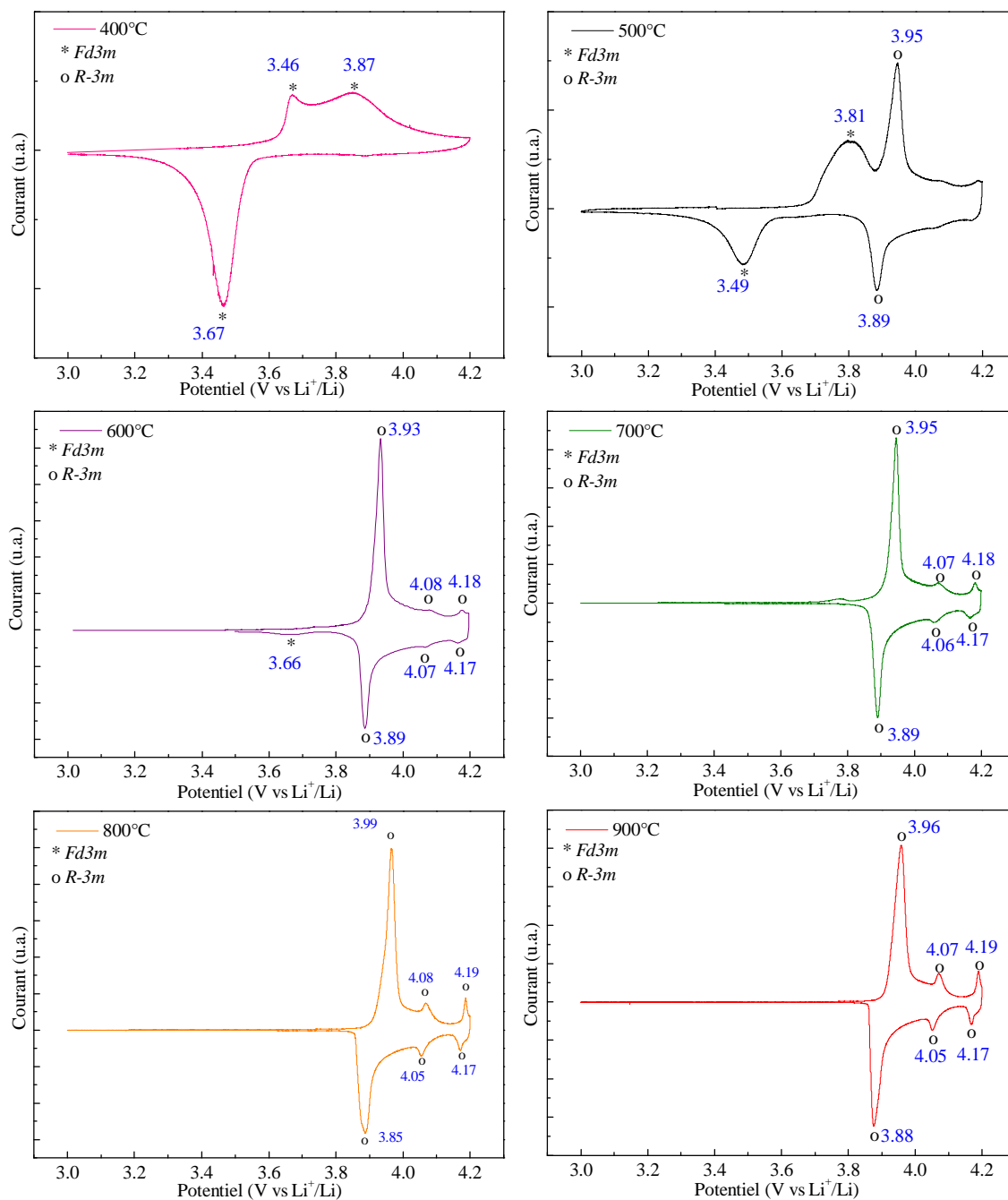


Figure 2-23 : Voltamétrie cyclique des électrodes composites de  $\text{LiCoO}_2$  synthétisé entre 400 et 900°C ( $5 \mu\text{V.s}^{-1}$ ).

T°C	Oxydation				Réduction			
400	3,46	3,87			3,67			
500		3,81	3,95		3,49	3,89		
600			3,93	4,08	4,18	3,89	4,07	4,17
700			3,95	4,07	4,18	3,89	4,06	4,17
800			3,99	4,08	4,19	3,85	4,05	4,17
900			3,96	4,07	4,19	3,88	4,05	4,17

Tableau 2-3 : Pics de potentiel observés en oxydation et en réduction pour les matériaux synthétisés à différentes températures.

À partir de  $700^\circ\text{C}$ , seule la phase  $R\bar{3}m$  subsiste. L'augmentation de la température de recuit ne fait qu'augmenter l'intensité des pics anodiques et cathodiques au-dessus de  $4,00\text{ V}$  traduisant ainsi la formation d'une phase plus ordonnée et de plus grande pureté. Ces résultats sont en parfait accord avec les analyses structurales présentées dans la partie précédente. Les courbes de cyclage de ces électrodes sont présentées sur la Figure 2-24.

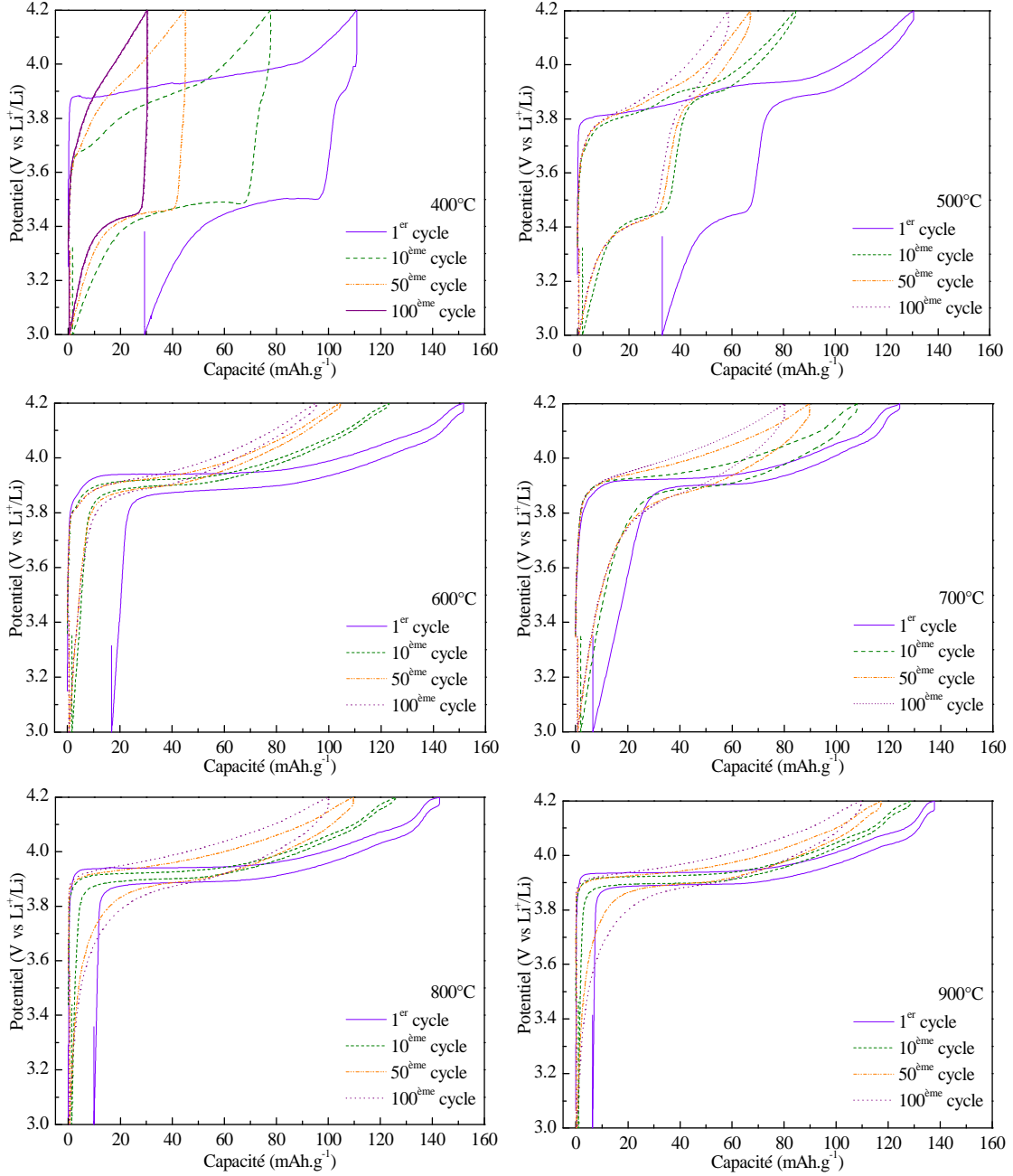


Figure 2-24 : Évolution du potentiel en fonction de la capacité spécifique lors du cyclage des électrodes composées de matériaux synthétisés à différentes températures de traitement thermique.

À 400°C, la courbe de cyclage galvanostatique présente une très forte polarisation entre l'oxydation et la réduction. La courbe présente en réduction un palier faiblement marqué vers 3,8 V et deux paliers à 3,45 V et 3,9 V en oxydation qui correspondent bien aux résultats obtenus en voltamétrie cyclique. À 500°C, la forte polarisation subsiste avec l'apparition en réduction d'un deuxième palier à 3,9 V traduisant l'apparition d'une fraction de phase  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$ . À partir de 600°C deux paliers vers 4,05 V et 4,15 V apparaissent traduisant la grande cristallinité du matériau synthétisé. Plus la température de synthèse augmente, plus la polarisation entre l'oxydation et la réduction diminue. L'évolution de la capacité normalisée, au cours du cyclage, est représentée sur la Figure 2-25. Après 100 cycles, les meilleures capacités sont obtenues avec les matériaux synthétisés à plus haute température et donc mieux cristallisés.

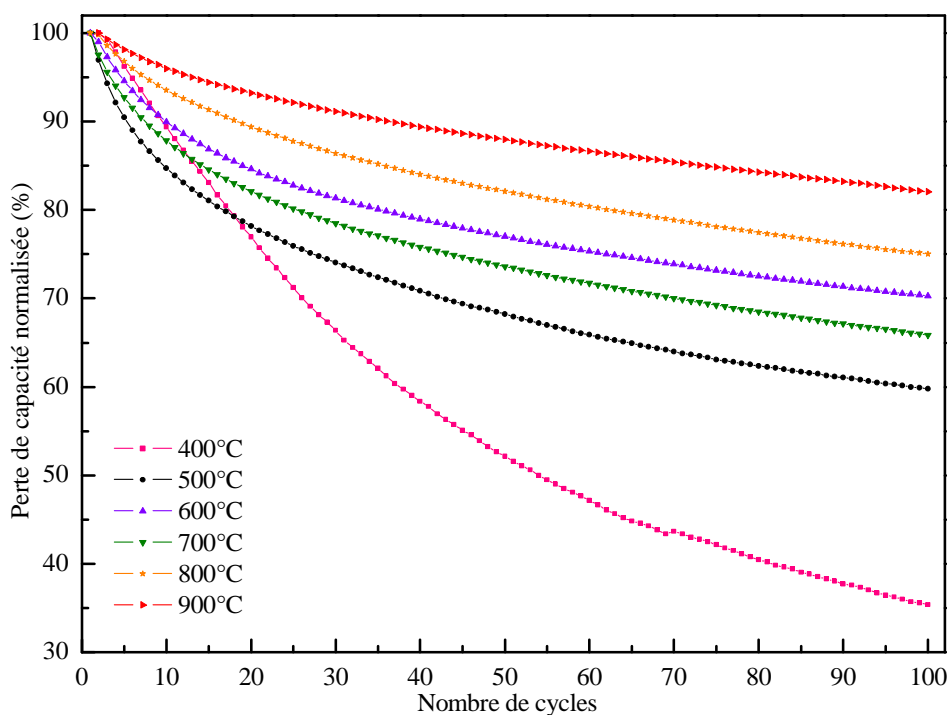


Figure 2-25 : Évolution de la capacité normalisée en fonction du nombre de cycles à différentes températures de traitement thermique.



### 1.3. Étude annexe : Propriétés de la phase $\text{LiCoO}_2$ *Fd3m*

Le matériau  $\text{LiCoO}_2$  basse température *Fd3m* n'a été que très peu étudié dans la littérature [9-14]. En effet, compte tenu de sa basse température de synthèse, il est très difficile d'obtenir facilement un matériau bien cristallisé. D'autre part, ses mauvaises performances électrochimiques n'en font pas un matériau de choix pour les accumulateurs. Il n'a, jusqu'à maintenant, présenté que peu d'intérêt pour les chercheurs. Les mécanismes électrochimiques entrant en jeu lors du cyclage du matériau  $\text{LiCoO}_2$  *Fd3m* n'ont donc jamais été mis en évidence.

La facilité de synthétiser ce matériau *Fd3m* bien cristallisé par voie sol-gel nous a donc poussé à nous intéresser aux mécanismes électrochimiques mis en jeu lors du cyclage de ce matériau. Nous avons vu précédemment que le matériau présente une forte irréversibilité lors du cyclage (Figure 2-23, Figure 2-24 et Figure 2-25). Des analyses ex-situ ont été réalisées en différents points de la courbe de cyclage galvanostatique (Figure 2-26 et Tableau 2-4).

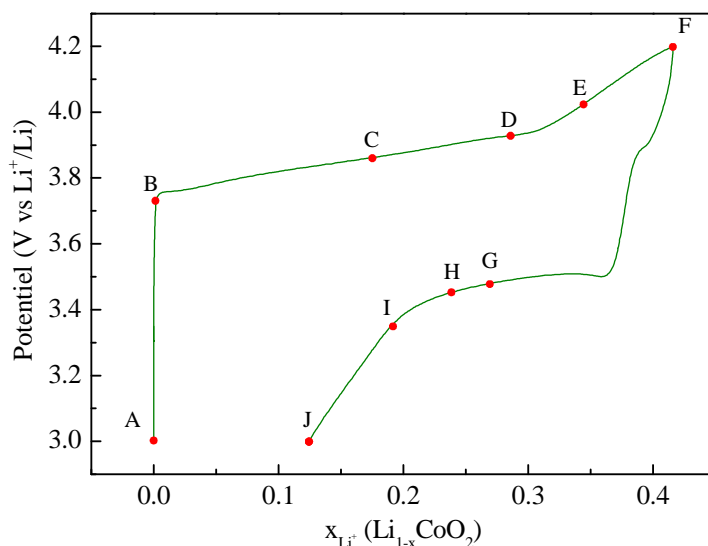


Figure 2-26 : Courbe de charge-décharge réalisée à 65  $\mu\text{A}$  (les lettres correspondent aux différents pointés analysés).

	Point	Potentiel d'arrêt (V)	Potentiel après OCV (V)	x ( $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ )
Charge	A	3,00	2,95	0
	B	3,73	3,47	0,001
	C	3,86	3,65	0,17
	D	3,93	3,68	0,30
	E	4,02	3,75	0,35
	F	4,20	3,92	0,42
Décharge	G	3,48	3,63	0,27
	H	3,45	3,62	0,24
	I	3,35	3,63	0,19
	J	3,00	3,59	0,12

Tableau 2-4 : Résumé des pointés analysés ex-situ avec leur potentiel d'arrêt et leur potentiel après 24h d'OCV.

À 4,2 V, seuls 0,42  $\text{Li}^+$  sont extraits de la structure  $\text{LiCoO}_2$   $Fd3m$  contre environ 0,6  $\text{Li}^+$  pour la phase  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$ . Des diffractogrammes des rayons X ex-situ ont été réalisés sur les électrodes à différents pointés (Figure 2-27). Les raies sont indexées dans le système  $Fd3m$ . Deux raies à  $38,5^\circ$  et  $65,1^\circ$  apparaissent, correspondant respectivement aux réflexions (111) et (220) du substrat en aluminium. Le point A correspond à une électrode ayant trempé dans l'électrolyte sans cycliser. Les raies caractéristiques de la phase spinelle  $Fd3m$  sont observées. Aucune modification du diffractogramme n'est observée au cours du cyclage laissant penser qu'aucune modification structurale n'a eu lieu.

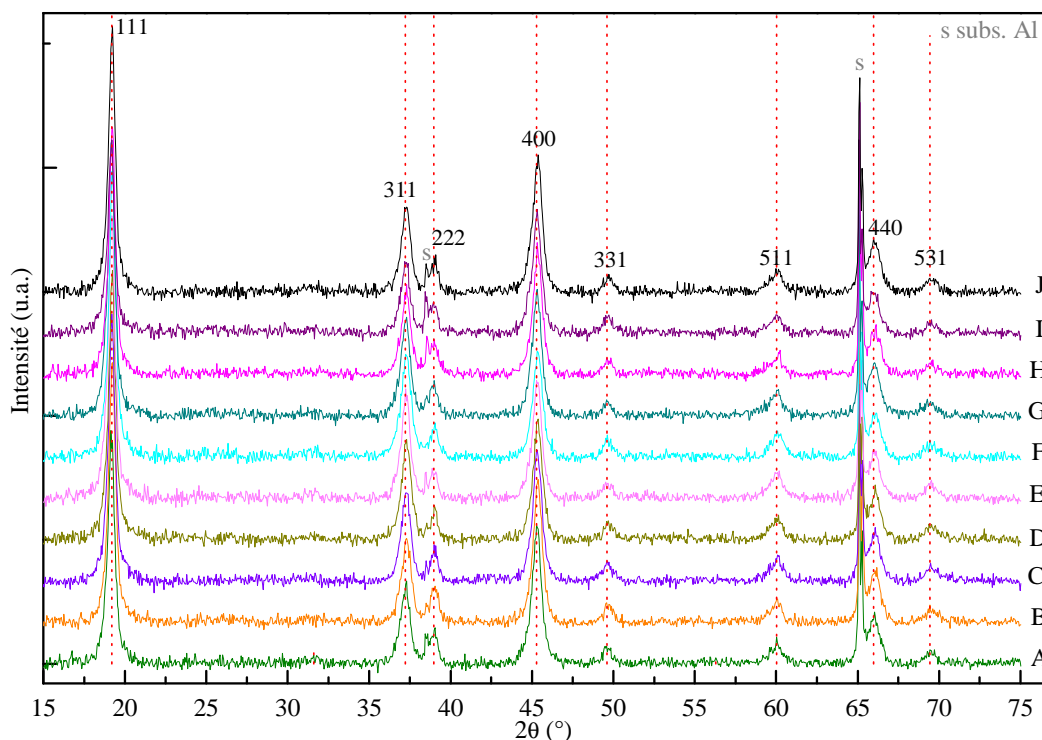


Figure 2-27 : Diffractogrammes des rayons X ex-situ des électrodes à différents temps de cyclage (s désigne le substrat, les réflexions indiquées correspondent à  $\text{LiCoO}_2$   $Fd3m$ ).

Ces analyses ont été complétées par la spectroscopie Raman pour observer les évolutions structurales d'un point de vue local (Figure 2-28). Aux points A et B, respectivement avant cyclage et en début de cyclage, les quatre modes de vibrations actifs en Raman pour le matériau  $Fd3m$  sont retrouvés à 450, 485, 590 et 608  $\text{cm}^{-1}$ . La présence de traces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est également visible. À partir du point C (0,17  $\text{Li}^+$  extrait), un nouveau mode de vibration apparaît à 365  $\text{cm}^{-1}$  et reste présent jusqu'à la fin de la charge. Lorsque la désinsertion du lithium continue, un autre mode à 564  $\text{cm}^{-1}$  apparaît pour les pointés D et E et un très faible mode de vibration à 640  $\text{cm}^{-1}$  est aussi visible pour les pointés E et F. Au point E, correspondant à 0,35  $\text{Li}^+$  extrait, une modification importante de la structure a lieu et les modes de vibration de la phase  $Fd3m$  ne sont plus clairement visibles avec, en ce point, un taux important de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . En fin de charge (point F), à 0,42  $\text{Li}^+$  extrait, les quatre modes de vibration de la phase  $Fd3m$  sont très décalés vers les bas nombres d'onde à 446, 480, 584 et 604  $\text{cm}^{-1}$  et deux pics supplémentaires persistent à 366 et 640  $\text{cm}^{-1}$ . Cette évolution montre une désorganisation de la structure lors de la désinsertion du lithium avec une réorganisation des atomes qui se traduit par l'apparition de nouveaux modes de vibration.

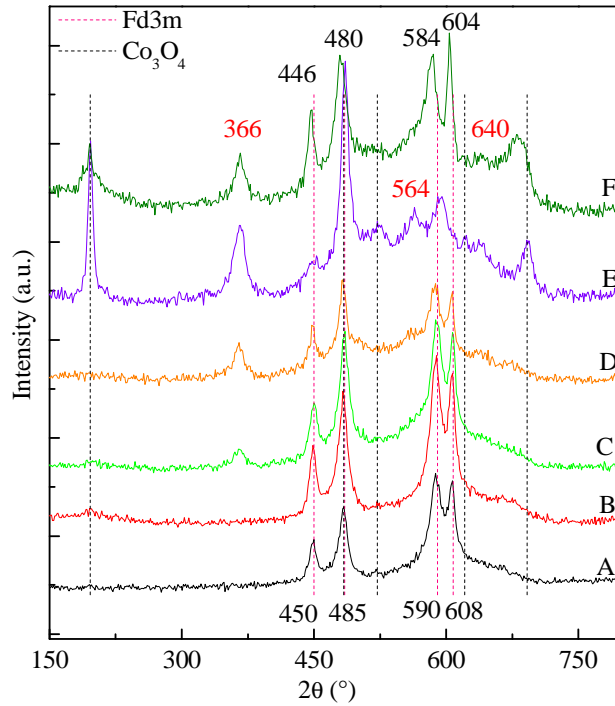


Figure 2-28 : Spectres Raman ex-situ obtenus en charge pour les pointés A à F.

Les spectres Raman obtenus en décharge sont présentés sur la Figure 2-29. Le nouveau mode de vibration à  $366 \text{ cm}^{-1}$  reste visible jusqu'au point G (0,42  $\text{Li}^+$  extraits et 0,15  $\text{Li}^+$  réinsérés). À partir du point H (0,18  $\text{Li}^+$  réinsérés), les quatre modes de vibration de la phase *Fd3m* sont à nouveau observés. Cependant, en fin de décharge, seuls 0,3  $\text{Li}^+$  ont été désinsérés réversiblement. La structure finale s'apparente donc à une phase *Fd3m* mais une sous-lithiation de la phase obtenue est à prévoir.

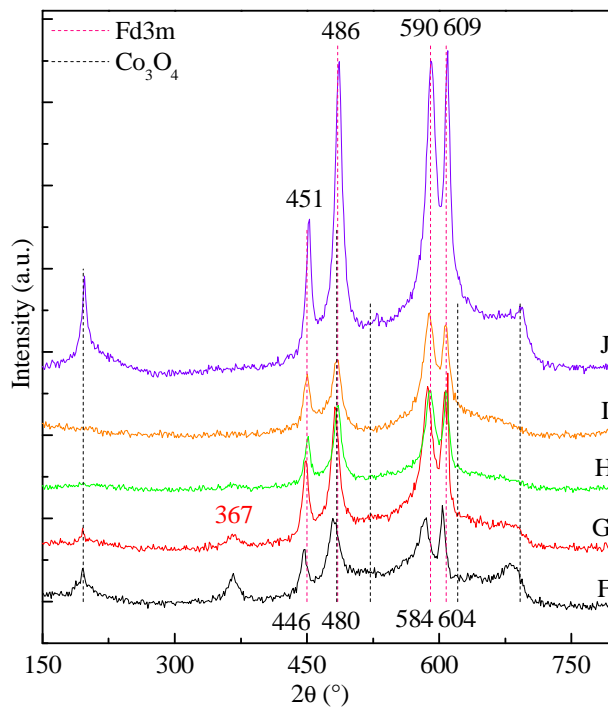


Figure 2-29 : Spectres Raman ex-situ obtenus en décharge pour les pointés F à J.

Les spectres Raman ont permis de mettre en évidence un réarrangement des atomes lors du cyclage de la phase  $Fd3m$  sans permettre d'en définir la nature. Ces analyses ont donc été couplées avec la spectroscopie XPS. Les spectres XPS des électrodes à différents états de charge sont présentés sur la Figure 2-30.

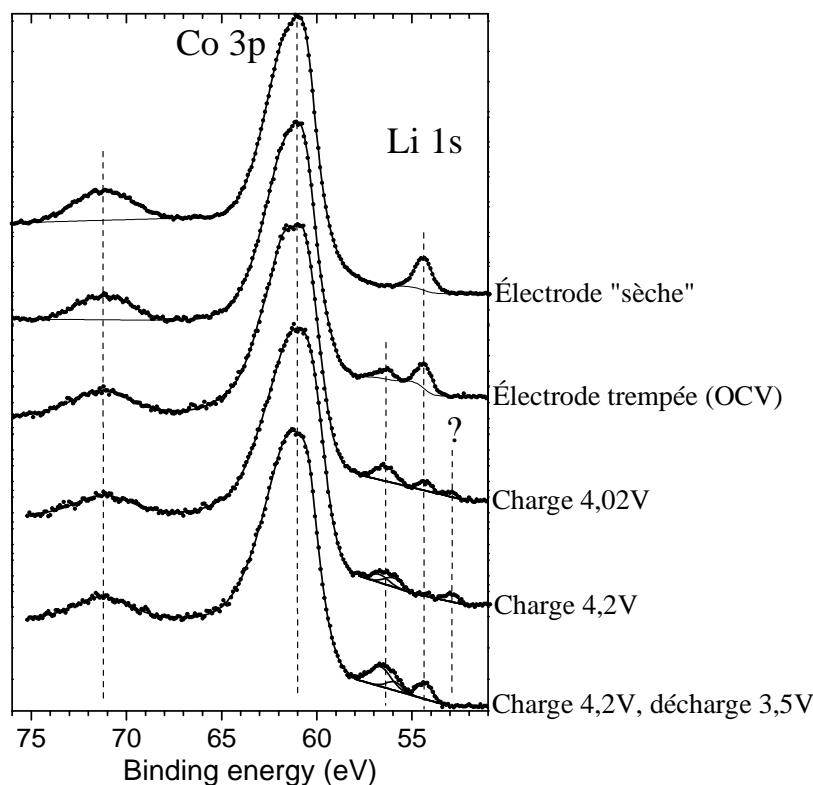


Figure 2-30 : Spectres XPS d'électrodes composites de  $\text{LiCoO}_2$   $Fd3m$  à différents états de charge.

Le spectre de l'électrode sèche présente une signature similaire à celle du matériau  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$ , à savoir la raie 3p du cobalt à 61 eV avec un satellite vers 72 eV et la raie 1s du lithium à 54,5 eV [15]. Alors que les raies du cobalt restent sensiblement les mêmes au cours du cyclage, de nombreuses modifications sont observées sur celles du lithium.

En effet, sur le spectre de l'électrode au repos, c'est-à-dire une électrode ayant été immergée dans l'électrolyte mais sans cycler, une raie vers 56,5 eV apparaît. Elle correspond à la formation d'espèces lithiées au niveau de la SEI (*Solid Electrolyte Interface*) et avait déjà été observée par Dedryvère et al. sur le matériau  $R\bar{3}m$  [15]. En revanche, lors de la charge à 4,02 V, une nouvelle raie apparaît à 53 eV avec une atténuation de la raie du lithium à 54 eV. En fin de charge, à 4,2 V, la raie du lithium a quasiment disparu au profit de celle des espèces de la SEI et du nouveau signal à 53 eV. En fin de décharge, après un cycle, le nouveau signal à 53 eV a disparu avec la réapparition de la raie 1s du lithium, montrant ainsi une certaine réversibilité du phénomène mis en jeu.

Ce type de signature à 53 eV pour le lithium n'a jamais été rapporté. Cette nouvelle raie se rapproche d'un comportement de lithium métallique, qui n'est pourtant pas visible en XPS et qu'il est impossible de retrouver à de tel potentiel. Une hypothèse plus réaliste serait la formation d'un matériau biphasé avec le lithium résiduel dans la phase initiale et une nouvelle phase lithiée formée lors du cyclage. Le décalage d'énergie de liaison entre ces

deux phases pourrait être expliqué par la coexistence d'une phase plus conductrice (vers les plus basses énergies de liaison) et d'une autre peu conductrice à plus haute énergie de liaison.

Toutes ces analyses semblent converger vers l'hypothèse d'un mécanisme d'insertion électrochimique du lithium conduisant à la formation de deux phases distinctes présentant des conductivités électroniques très différentes.

## 2. Élaboration de films minces de $\text{LiCoO}_2$ par voie sol-gel

### 2.1. Présentation de la méthode de dépôt utilisée

L'une des méthodes de dépôt les plus développées pour déposer des films minces par voie sol-gel est l'étalement (ou "spin-coating"). Un schéma de principe a été présenté sur la Figure 1-29. Les différents paramètres de dépôt influant sur les propriétés du film obtenu sont :

- l'accélération, qui va jouer sur l'homogénéité du film
- la vitesse de rotation, qui va influencer sur l'épaisseur de la couche déposée
- le temps de rotation, qui peut jouer sur l'épaisseur du film déposé

La viscosité du gel va aussi influencer sur la mouillabilité et les propriétés d'étalement du gel sur le substrat et donc sur l'épaisseur finale du film obtenu.

Les films minces seront donc réalisés par dépôt à la tournette du gel suivi d'un traitement thermique entre 600 et 800°C pour obtenir la phase  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$ . Les étapes de dépôt/recuit pourront être répétées si nécessaire pour obtenir des épaisseurs plus importantes.

### 2.2. Étude préliminaire : choix du substrat

#### 2.2.1. Propriétés du substrat

Dans cette partie, nous définissons le substrat comme étant le wafer de silicium, la couche isolante, la couche d'accroche et le collecteur de courant. Compte tenu du choix de la méthode de dépôt, la localisation des films minces sur le wafer de silicium sera faite par masquage mécanique au Kapton<sup>®</sup> adhésif. La faible épaisseur du Kapton<sup>®</sup> permet de limiter les effets d'ombrage induits lors du dépôt. Le collecteur de courant doit donc présenter de bonnes propriétés d'adhésion pour ne pas être délaminé lors de l'enlèvement du Kapton<sup>®</sup>. D'autre part, comme nous l'avons vu, un traitement thermique à une température supérieure à 600°C est nécessaire pour synthétiser un matériau ayant de bonnes propriétés électrochimiques. L'empilement composant le substrat doit donc être stable thermiquement pour limiter l'inter-diffusion des espèces. Des tests de tenue en température ont donc été réalisés à 600°C et 800°C.

#### 2.2.2. Optimisation du substrat

Classiquement, le substrat utilisé est un wafer de silicium (100) couvert d'une couche d'isolation électronique (ici de l'oxyde de silicium), d'une couche d'accroche Ti et d'un collecteur de courant Au ou Pt. Des empilements comportant ces deux collecteurs de courant ont été optimisés.

- *Collecteur de courant Au*

La faisabilité d'une électrode réalisée par voie sol-gel a été démontrée en déposant un film mince de  $\text{LiCoO}_2$  sur une feuille d'or suivi d'un recuit à 600°C. Cette électrode a ensuite été montée en pile bouton et le voltamogramme est présenté sur la Figure 2-31.

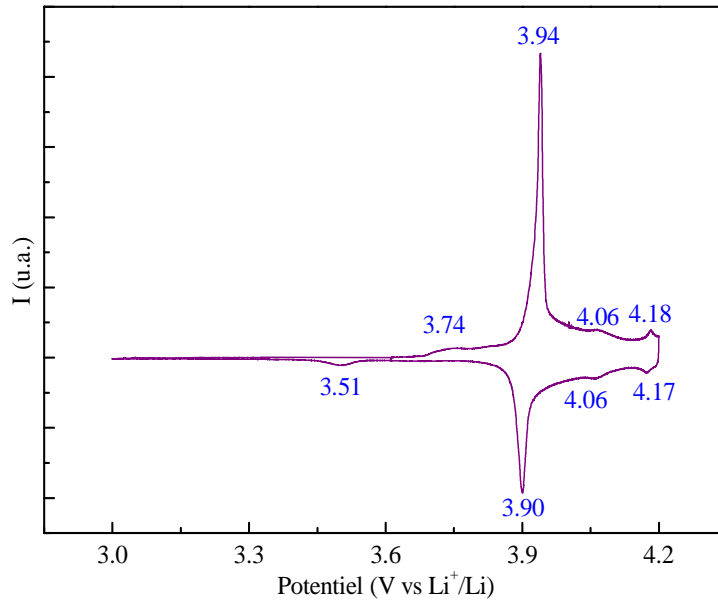


Figure 2-31 : Voltamétrie cyclique d'une électrode déposée par sol-gel sur une feuille d'or avec un recuit à 600°C ( $5 \mu\text{V.s}^{-1}$ , en électrolyte liquide).

Le voltamogramme présente les pics caractéristiques de la phase  $R\bar{3}m$  avec trois pics en oxydation et en réduction. Deux faibles pics en oxydation et en réduction apparaissent respectivement à 3,74 V et 3,51 V et correspondent à des traces de phase spinelle  $Fd3m$ . Ce résultat est en parfait accord avec la formation d'un matériau biphasé  $Fd3m / R\bar{3}m$ , mise en évidence à cette température de recuit dans la partie précédente.

Le passage d'un l'électrolyte liquide à un électrolyte solide nécessite la réalisation des films sur un substrat parfaitement poli tel qu'un wafer de silicium. Différents empilements ont donc été testés et sont rapportés dans le Tableau 2-5.

n° échantillon	Épaisseur Au (nm)	Nature accroche	Épaisseur accroche (nm)
1	100	Ti	60
2	400	Ti	60
3	400	TiO <sub>2</sub>	60
4	400	Ti	30

Tableau 2-5 : Différents empilements testés pour le collecteur de courant Au.

Après recuit à 800°C, la diffraction des rayons X (Figure 2-32) met en évidence pour le substrat n°1 (100 nm Au/60 nm Ti) la faible présence de deux phases intermétalliques  $\text{AuTi}_3$  et  $\text{Au}_4\text{Ti}$ . Les mêmes phases sont retrouvées après un recuit à 600°C. L'obtention de ces intermétalliques est en accord avec ceux rapportés par Tisone [16] dans le cas de films minces Ti/Au, à savoir la formation de  $\text{Au}_4\text{Ti}$  à 400°C aux temps de recuit courts (20 mn) et l'apparition de  $\text{AuTi}_3$  pour de plus longs traitements thermiques.

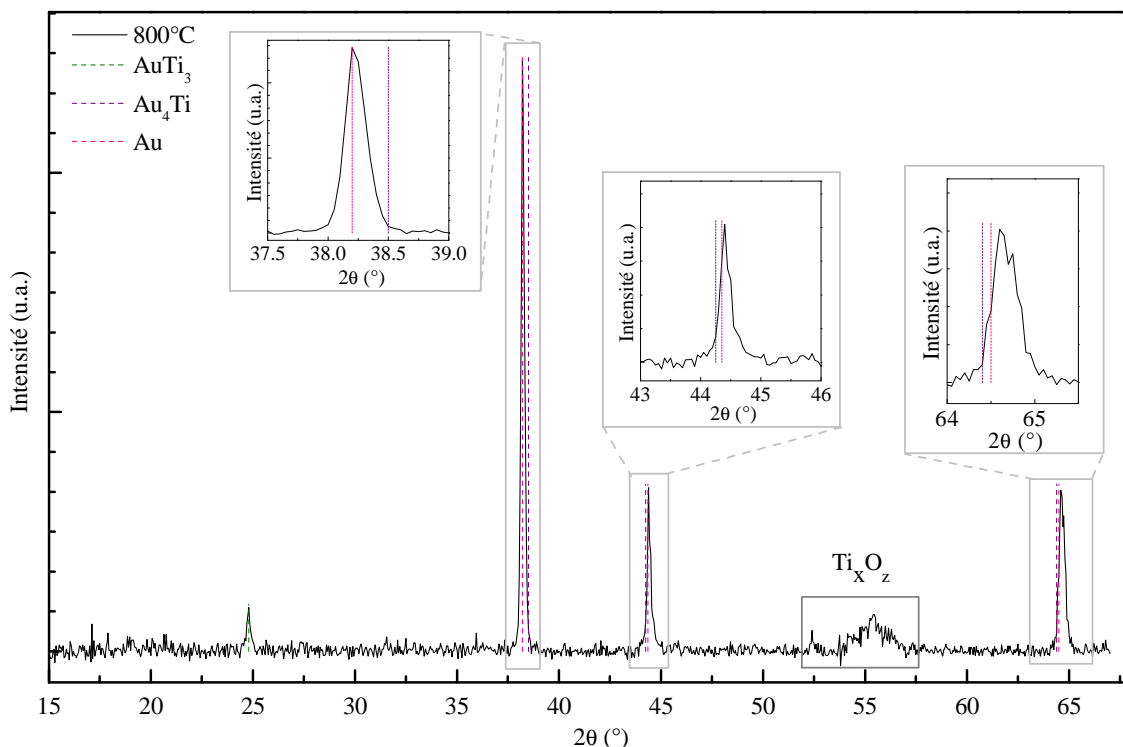


Figure 2-32 : Diffraction des rayons X du substrat n°1 après recuit à 800°C.

La diffusion du titane à travers le collecteur de courant a été confirmée par le dépôt de films minces de  $\text{LiCoO}_2$  sur le substrat n°1. La diffraction des rayons X met en évidence la formation, après recuit à 600°C, d'une phase  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  traduisant la diffusion du titane à travers le métal constituant le collecteur de courant puis son oxydation au contact du  $\text{LiCoO}_2$ . D'autre part, la formation de cette phase  $\text{Li}/\text{Ti}$  entraîne la formation d'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  due à l'appauvrissement en lithium par rapport au cobalt. Une augmentation de l'épaisseur de la couche Au est donc nécessaire pour limiter la présence de titane en surface. Cette augmentation (substrat n°2 (400 nm Au/60 nm Ti)) entraîne effectivement la disparition de cette phase  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  après traitement thermique avec cependant une perte de l'aspect brillant de l'or après le recuit (Tableau 2-6).

	n°2	n°3	n°4
600°C			
800°C			

Tableau 2-6 : Substrats après recuit à 600°C ou 800°C.



Différents empilements (n°2 à 4) ont donc été réalisés pour améliorer la tenue du substrat au traitement thermique. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2-6. Dès  $600^\circ\text{C}$ , les substrats réalisés avec une couche d'accroche Ti sont altérés avec oxydation du titane en surface. Seul le substrat n°3 (400 nm Au/60 nm  $\text{TiO}_2$ ), avec une couche d'accroche  $\text{TiO}_x$ , n'est pas altéré par le traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$ , avec à  $800^\circ\text{C}$  un léger ternissement de la surface. Cependant, le collecteur de courant Au est dans ce cas (et celui du substrat n°4 (400 nm Au/30 nm Ti)) très faiblement adhérent au substrat.

Pour le collecteur de courant Au, l'empilement n°2 (400 nm Au/60 nm Ti) est donc, malgré sa faible tenue au traitement thermique, le plus adapté pour le dépôt à la tournette avec un masquage au Kapton® puisqu'il présente la meilleure adhésion du collecteur de courant sur le titane. Toutefois, ces résultats n'étant pas totalement satisfaisants d'un point de vue de la stabilité thermique, nous nous sommes tournés vers un collecteur de courant en platine.

- Collecteur de courant Pt

Compte tenu des résultats d'adhésion médiocres précédemment obtenus avec une couche d'accroche  $\text{TiO}_2$ , nous nous sommes concentrés sur une couche d'accroche Ti. L'influence de l'épaisseur de la couche d'accroche a été étudiée entre 5 et 30 nm comme décrit dans le Tableau 2-7.

n° échantillon	Épaisseur Pt (nm)	Nature accroche	Épaisseur accroche (nm)
1'			30
2'	270	Ti	20
3'			10
4'			5

Tableau 2-7 : Différents empilements testés pour le collecteur de courant Pt.

Le substrat n°1', avec une couche d'accroche de 30 nm de Ti, a été soumis à un recuit à  $600^\circ\text{C}$  ou  $800^\circ\text{C}$ . Les images obtenues au microscope électronique à balayage sur la tranche et la surface du substrat sont présentées sur la Figure 2-33. Ces images montrent un aspect de surface homogène avant recuit. Cependant, dès  $600^\circ\text{C}$ , la formation d'îlots de platine en surface est observée. Comme décrit dans la littérature (*Généralités*, 2.4.1), ils découlent de la relaxation des contraintes générées pendant le traitement thermique. La taille de ces îlots, et donc la rugosité du substrat, augmente avec la température de recuit.

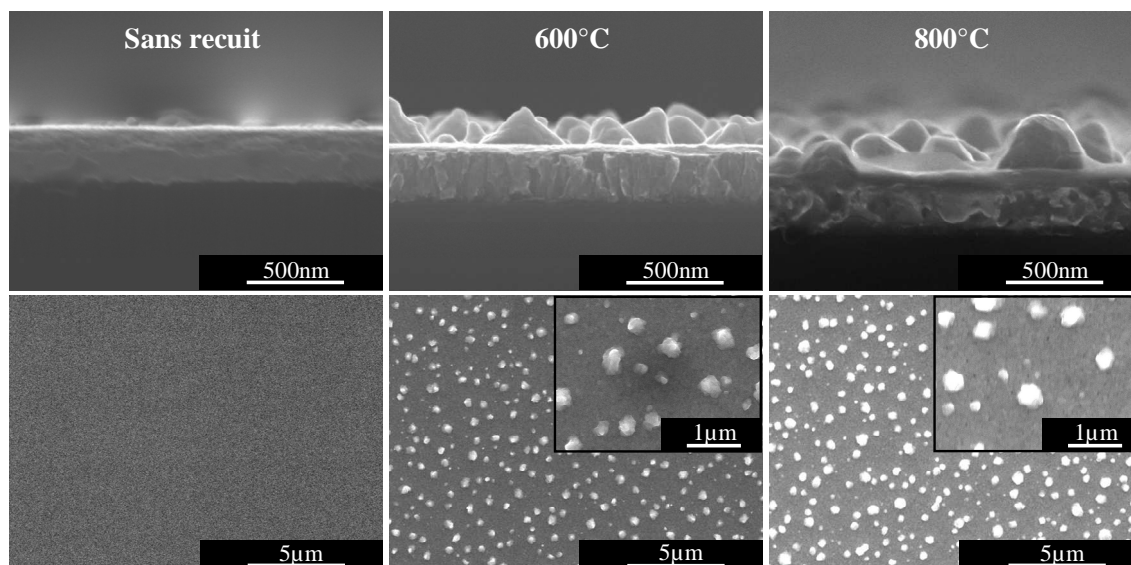


Figure 2-33 : Images MEB de l'empilement n°2' à différentes températures de recuit.

La diffraction des rayons X en incidence rasante (Figure 2-34) met en évidence la formation d'intermétalliques de type  $\text{TiPt}_8$  dès  $600^\circ\text{C}$  avec le décalage des deux principales réflexions du platine à  $39,75^\circ$  et  $67,45^\circ$  vers les plus grands angles. À  $800^\circ\text{C}$ , une nouvelle phase plus riche en titane  $\text{Ti}_3\text{Pt}$  est formée, elle était rapportée dans l'étude de Tisone [16]. L'intermétallique  $\text{TiPt}_8$  est quant à lui présent dans le diagramme de phase du système Ti-Pt massif (Figure 1-15) pour de fortes teneurs en platine mais n'est pas rapporté par Tisone.

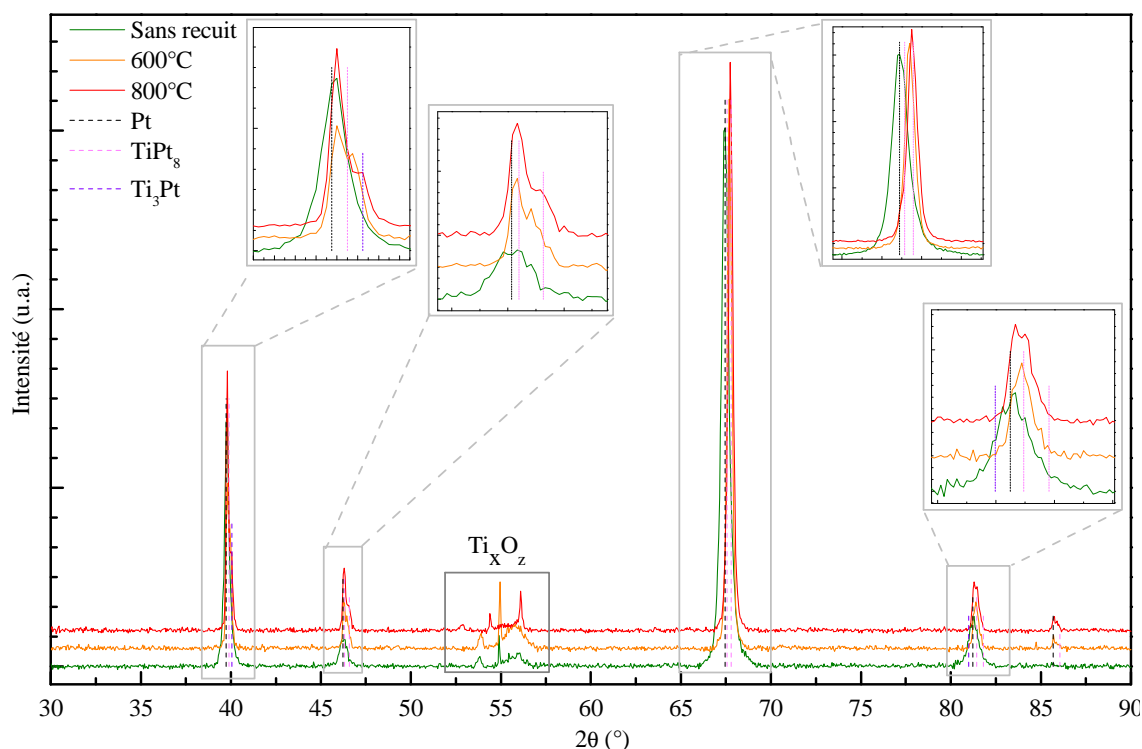


Figure 2-34 : Diffractogrammes des rayons X du substrat 1' sans traitement thermique, recuit à  $600^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ .

L'absence de l'intermétallique riche en Pt dans l'étude de Tisone peut s'expliquer par la plus forte proportion de Pt par rapport à Ti dans nos films que dans ceux de Tisone (10 à 30 nm Ti et 50 à 100 nm Pt). Les oxydes de titane de type  $\text{Ti}_x\text{O}_z$  sont de plus en plus présents en surface lorsque la température de recuit augmente (large pic vers  $56^\circ$  pour la phase amorphe et pics de cristallisation fins entre  $53$  et  $57^\circ$ ), montrant ainsi l'augmentation de la quantité de titane en surface.

Des analyses EDX (profondeur d'analyse  $\ll 200$  nm) montrent qu'avant traitement thermique, le titane n'est pas présent dans l'épaisseur de la couche de platine alors qu'à partir de  $600^\circ\text{C}$ , le titane est détecté en surface du substrat. Il risque donc d'y avoir, comme dans le cas de l'or, formation d'un composé de type  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  lors du traitement thermique du  $\text{LiCoO}_2$ . L'épaisseur de la couche d'accroche Ti a donc été réduite de manière à minimiser le rapport Ti/Pt et à localiser la formation du composé défini  $\text{Ti}_x\text{Pt}$  sur la partie inférieure du film de Pt, laissant ainsi une composition proche du Pt pur en surface.

Les images obtenues au microscope électronique à balayage après traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$  sont présentées sur la Figure 2-35. La population d'îlots de platine présents en surface, qui influe sur la rugosité de l'empilement, a tendance à augmenter avec l'épaisseur de titane présent sous la couche de platine. En effet, plus l'épaisseur de la couche d'accroche est importante, plus le titane va diffuser au travers des grains de platine et donc plus les contraintes mécaniques seront importantes. D'autre part, des tests d'adhésion ont mis en évidence une très faible tenue du collecteur de courant pour des épaisseurs de titane inférieures à 20 nm.

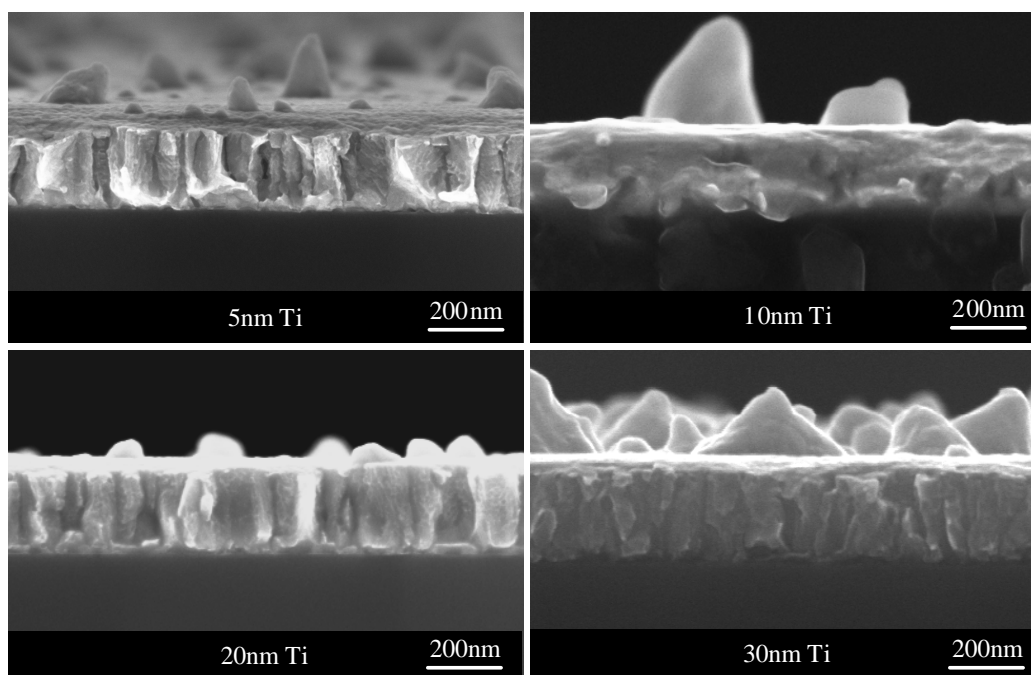


Figure 2-35 : Images MEB des substrats n°1' à 4' ayant subi un recuit à  $600^\circ\text{C}$ .

Compte tenu de ces résultats, le meilleur compromis tenue en température/adhésion est l'empilement n°2', c'est-à-dire un wafer silicium/silice  $\text{SiO}_x$  avec une couche d'accroche de 20 nm de titane et un collecteur de courant de platine de 270 nm.

## 2.3. Étude des propriétés d'étalement du gel

### 2.3.1. Influence du solvant

#### 2.3.1.1. Étude de la viscosité du gel

Lors du dépôt à la tournette, la viscosité du gel déposé influe sur les caractéristiques des films humides obtenus. Ainsi, les faibles viscosités permettront la formation de films peu épais alors que des viscosités plus importantes permettront le dépôt de couches plus épaisses. La rhéologie des gels a donc été étudiée de manière à cibler les viscosités adéquates en vue de maîtriser le dépôt du gel sur le wafer.

La rhéologie de gels obtenus à différents temps d'évaporation d'un sol en milieu aqueux a été étudiée. La composition initiale du sol est donnée dans le Tableau 2-8 et les différents gels obtenus par évaporation de ce sol sont résumés dans le Tableau 2-9. Le taux d'évaporation est donné en pourcentage de perte massique par rapport à la masse initiale, les forts taux d'évaporation correspondant aux temps de gélification longs.

	m (mg)	% <sub>massique</sub>
LiOAc	56,02	11
Co(OAc) <sub>2</sub>	136,79	26,8
Ac. Acrylique	118,61	23,2
Solvant (eau)	198,804	39

Tableau 2-8 : Composition initiale du sol évaporé et pourcentage massique des différents composants à l'état initial.

Taux d'évaporation (%)	c <sub>acétates métalliques</sub> (Li:Co 1:1) (mol.L <sup>-1</sup> )	Viscosité (Pa.s <sup>-1</sup> )
13	2,22	0,0248
21	2,65	0,0415
26	3,04	0,0625
32	3,65	0,118
39	4,88	1,57
47	7,33	4,60

Tableau 2-9 : Équivalent en concentration molaire du pourcentage d'évaporation massique.

Initialement, le sol contient 39 % de solvant (eau). Pour le gel à 47 % de perte de masse, un autre composant que le solvant a donc été évaporé. Le point d'ébullition de l'acide acrylique étant relativement bas, 141°C, nous pouvons supposer qu'une partie de l'agent chélatant a pu être décomposée. Les mesures rhéologiques sont présentées sur la Figure 2-36.

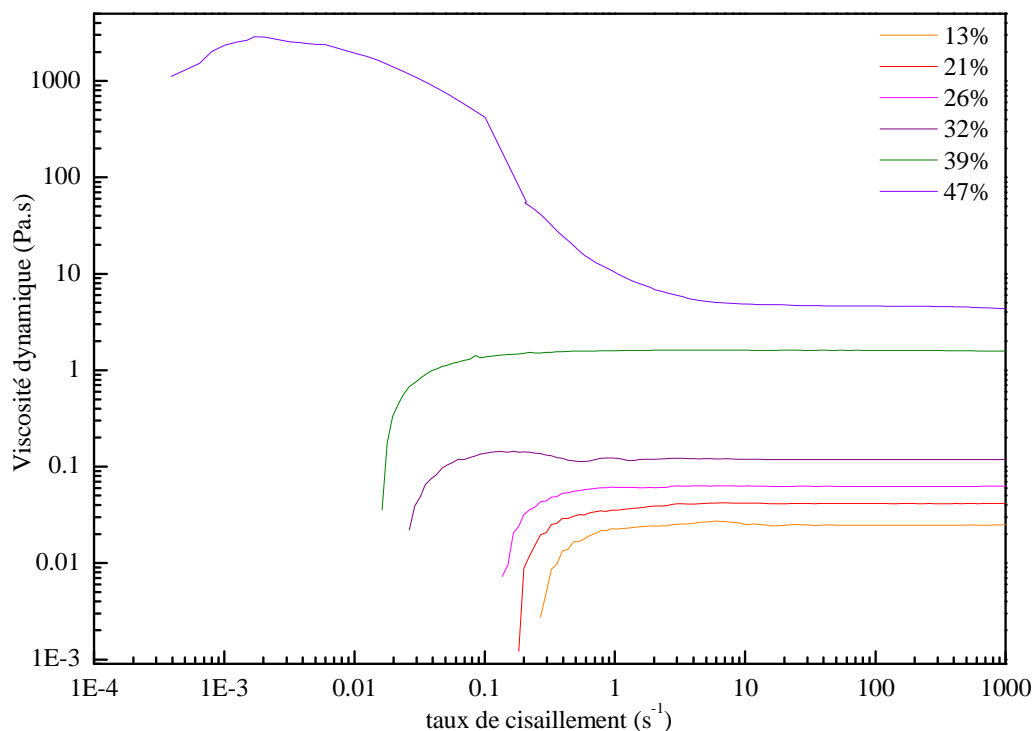


Figure 2-36 : Évolution de la viscosité dynamique en fonction du taux de cisaillement d'un gel aqueux pour différents taux d'évaporation (% massique) lors d'une mesure rhéologique.

Elles montrent un comportement newtonien des gels jusqu'à 40 % d'évaporation, c'est-à-dire une viscosité dynamique indépendante du taux de cisaillement. En revanche, au delà de 40 % d'évaporation (ici à 47 %) le gel présente un comportement rhéofluidifiant : lorsque le taux de cisaillement augmente, la viscosité dynamique diminue jusqu'à atteindre une viscosité stable (comportement newtonien). Ce type de comportement est caractéristique des polymères à chaînes longues avec une forte imbrication des chaînes entre elles. Sous l'effet du cisaillement, les chaînes s'alignent le long des couches favorisant le glissement, d'où la diminution de la viscosité. Cette modification du comportement rhéologique du gel à 47 % d'évaporation peut être attribuée à la perte d'une quantité d'acide acrylique beaucoup plus importante lorsque tout le solvant a été évaporé.

Ces observations confirment une augmentation de la polymérisation (et donc du taux de double liaisons  $\text{C}=\text{C}$  ouvertes) avec le temps de gélification. Pour pouvoir comparer ces gels à ceux comportant d'autres solvants, le taux d'évaporation a été rapporté à un équivalent en concentration molaire dans le Tableau 2-9.

Le deuxième solvant testé est l'éthylène glycol. Il présente une viscosité intrinsèque qui permet de former des gels très visqueux avec d'importantes concentrations en ions métalliques. L'évolution de la viscosité dynamique de différents gels en fonction de la concentration en acétates métalliques est donnée sur la Figure 2-37.

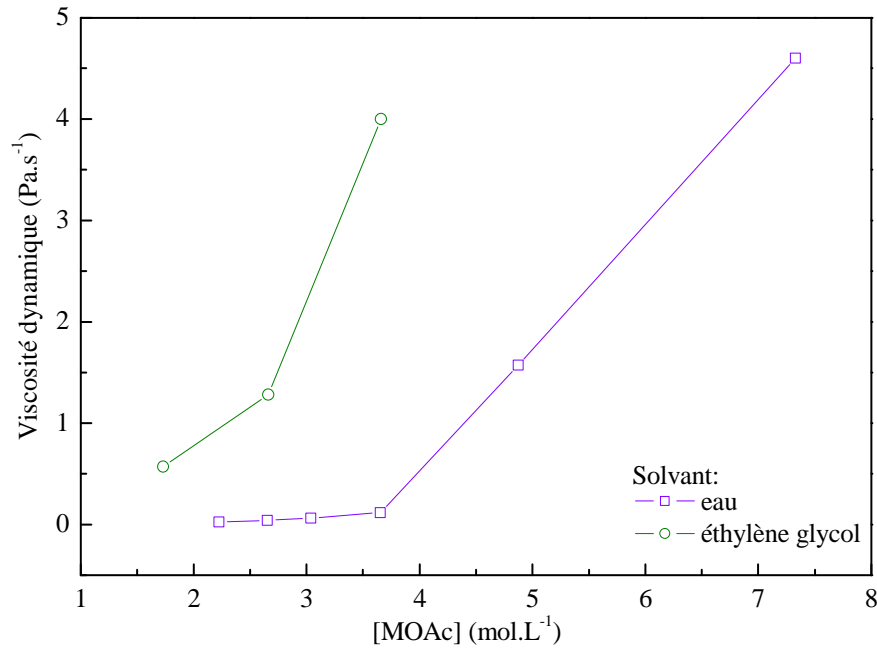


Figure 2-37 : Évolution de la viscosité dynamique de différents gels en fonction de la concentration en acétate métallique pour un solvant aqueux et pour l'éthylène glycol.

Il apparaît clairement que l'utilisation de l'éthylène glycol comme solvant permet d'atteindre des viscosités jusqu'à quatre fois supérieures à celles obtenues en solvant aqueux pour une même concentration d'acétates métalliques. Ainsi, l'éthylène glycol sera préféré à l'eau lors de la formation de films épais. L'eau sera quant à elle utilisée dans le cas de dépôt multicouches par exemple.

#### 2.3.1.2. Évaluation de l'affinité gel/substrat : mesure d'angle de goutte

La mouillabilité du substrat par le gel, et donc l'affinité gel/substrat, a été évaluée par mesure d'angle de goutte. Cette technique consiste à déposer une goutte de gel à l'aide d'un capillaire sur la surface étudiée et à mesurer l'angle formé entre la goutte déposée et le substrat (*cf Annexes p.201*). Une faible affinité surface/gel sera caractérisée par d'importants angles de goutte (classiquement  $> 90^\circ$ ) alors qu'une forte affinité, et donc un bon étalement, se traduira par de faibles angles de goutte. Les angles de goutte mesurés pour l'eau et l'éthylène glycol sont présentés dans le Tableau 2-10.

Les mesures montrent que les deux solvants présentent plus d'affinité avec le substrat  $\text{Si/SiO}_x/\text{Ti}/\text{Pt}$  qu'avec le substrat  $\text{Si/SiO}_x/\text{Ti}/\text{Au}$ . D'autre part, quelle que soit la nature du substrat, l'éthylène glycol présente de meilleures propriétés d'étalement que l'eau. Ceci se traduira par la suite, lors du dépôt à la tournette, par un meilleur étalement puis par un démouillage limité du film avant recuit en solvant éthylène glycol.


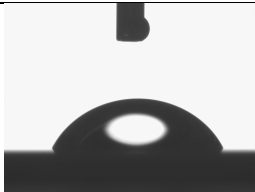
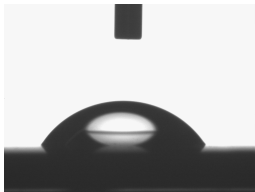

Solvant Substrat		Eau	Éthylène glycol
Au			
		$93.5^\circ \pm 0.81$	$61.6^\circ \pm 0.75$
Pt			
		$57.5^\circ \pm 0.83$	$45.5^\circ \pm 0.78$

Tableau 2-10 : Angles de goutte mesurés sur différents substrats pour les deux solvants.

### 2.3.1.3. Dépôts de films minces réalisés par étalement

Différents tests d'étalement du gel sur le substrat ont donc été réalisés à la tournette. Les deux paramètres les plus critiques sont la formulation du gel (nature du solvant, viscosité) et la vitesse de dépôt. Compte tenu des paramètres habituellement utilisés sur la tournette, l'accélération et le temps de dépôt ont été fixés respectivement à  $1000 \text{ tr.mn}^{-1}$  et 40s. Les trois gels testés sont décrits dans le Tableau 2-11.

n°	solvant	% évaporation	Cacétates métalliques ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	Viscosité ( $\text{Pa.s}^{-1}$ )
<b>A</b>	eau	32	3,65	0,118
<b>B</b>	eau	47	7,33	4,60
<b>C</b>	éthylène glycol	/	3,66	4,00

Tableau 2-11 : Description des gels déposés par étalement.

Dans un premier temps, différentes vitesses de rotation ont été testées sur substrat Ti/Au avec les gels A et C. Les photographies des films obtenus sont présentées dans le Tableau 2-12. À  $500 \text{ tr.mn}^{-1}$ , un important démouillage du film est observé en bord de substrat pour les deux gels. Ce démouillage crée une surépaisseur en bord d'échantillon et quelques irrégularités au centre. Une augmentation de la vitesse de rotation améliore l'homogénéité du film. À  $2000 \text{ tr.mn}^{-1}$ , l'épaisseur du film est beaucoup moins importante et une répartition homogène du gel sur le substrat est obtenue, principalement pour le gel A qui présente une plus faible viscosité. Un dépôt à  $2000 \text{ tr.mn}^{-1}$  avec le gel B, qui possède une viscosité proche du gel C, a donc été réalisé. La photographie, présentée dans le Tableau 2-12, montre un démouillage important du film en tous points de l'échantillon, au centre et aux bords. Ce résultat est cohérent avec les angles de goutte mesurés précédemment qui montraient une meilleure affinité du solvant éthylène glycol avec le substrat Au comparée à celle de l'eau.

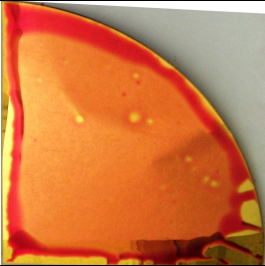


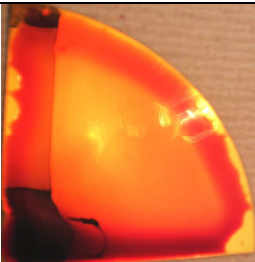
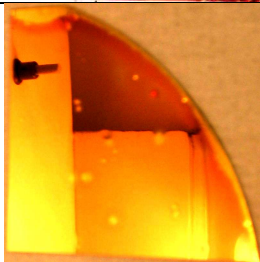
Gel	Vitesse	
	500 tr.mn <sup>-1</sup>	2000 tr.mn <sup>-1</sup>
A		
B	/	
C		

Tableau 2-12 : Films réalisés avec différents gels en faisant varier la vitesse de rotation.

Les films humides sont ensuite traités thermiquement jusqu'à 600°C pour obtenir les films minces de  $\text{LiCoO}_2$ , les images MEB sont présentées sur la Figure 2-38. Le dépôt réalisé avec le gel A possède une morphologie très granulaire qui laisse supposer une porosité très importante. L'épaisseur moyenne de la couche est de l'ordre de 8  $\mu\text{m}$ , soit un taux de vide d'environ 90 % (calculé à partir de la masse de matériau déposée). Même si elle peut être intéressante en électrolyte liquide, cette porosité n'est pas adaptée à l'utilisation d'un électrolyte solide. Le dépôt obtenu à partir du gel B quant à lui présente un "effet de peau" avec une couche très compacte en surface mais une morphologie très tortueuse et poreuse en dessous et un manque de cohésion dépôt/substrat important. L'épaisseur moyenne est de 34  $\mu\text{m}$ , soit un taux de vide estimé à 96 %, clairement visible sur l'image MEB. Le dépôt obtenu à partir du gel C présente lui aussi une morphologie très poreuse avec une alternance de structure granuleuse et de vide. L'épaisseur moyenne est de 19  $\mu\text{m}$ , soit un taux de vide d'environ 95 %.

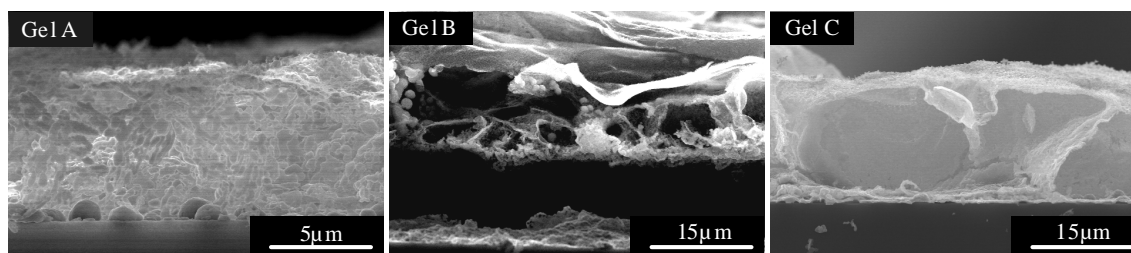


Figure 2-38 : Images MEB de dépôts réalisés à la tournette à 2000 tr.mn<sup>-1</sup>.



Ces fortes porosités sont dues à la décomposition des matériaux organiques sous forme de gaz lors du traitement thermique et qui s'évacuent en laissant d'importants vides dans la structure. Il est intéressant de noter qu'un dépôt réalisé à partir du gel C à plus faible vitesse de rotation ( $1000 \text{ tr.mn}^{-1}$ ) présente une morphologie très différente (Figure 2-39). Un effet de peau est toujours présent en surface mais la couche supérieure présente une morphologie granulaire assez compacte. L'épaisseur est de l'ordre de  $9 \mu\text{m}$  pour un taux de vide d'environ 85 %. Cependant, la couche présente un manque d'adhésion important avec le substrat.

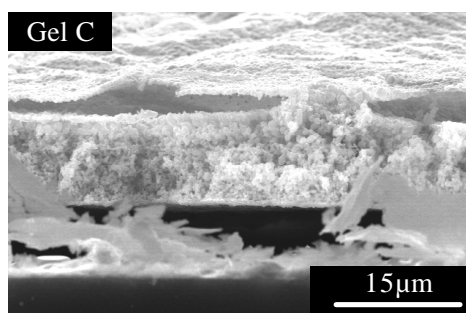


Figure 2-39 : Image MEB d'un dépôt réalisé à la tournette à  $1000 \text{ tr.mn}^{-1}$ .

### 2.3.2. Amélioration de la mouillabilité : étude d'un traitement de surface

Pour limiter le démoillage des gels lors du dépôt sur le substrat, un traitement de surface a été testé. Il s'agit d'un film mince carbo-hydrogéné  $\text{CH}_x$  déposé par PECVD. Le dépôt d'une fine couche d'environ 5 nm d'épaisseur crée des liaisons carbo-hydrogénées en surface qui favorisent une forte affinité avec le gel à déposer. Le test a été mené avec le gel B à  $2000 \text{ tr.mn}^{-1}$  (Tableau 2-13). Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, sans traitement de surface, un important démoillage du gel est observé créant ainsi une inhomogénéité de surface importante. Avec le traitement carbo-hydrogéné, le gel reste uniformément réparti sur toute la surface de l'échantillon.

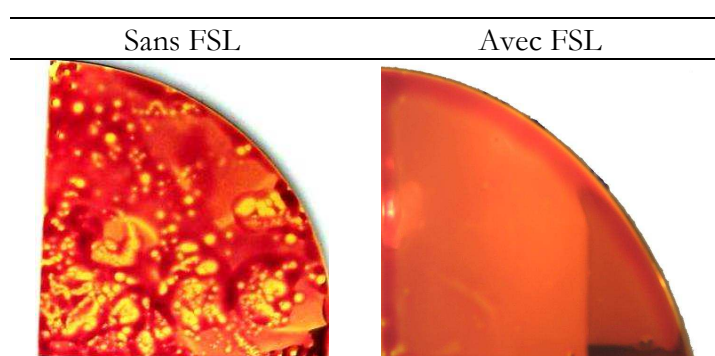


Tableau 2-13 : Effet du traitement de surface sur la mouillabilité du gel B déposé à  $2000 \text{ tr.mn}^{-1}$ .

Par ailleurs, cette bonne répartition du film humide lors du dépôt à la tournette ne garantit pas l'obtention d'un film homogène après le traitement thermique. C'est en particulier le cas pour des films de gel épais où l'importante évacuation de gaz de décomposition et la formation d'une peau en surface nuisent considérablement à la formation d'un film dense après le traitement thermique.

## 2.4. Augmentation de la densité du dépôt

Comme nous venons de le voir, l'obtention de films denses de  $\text{LiCoO}_2$  par sol/gel n'est pas triviale. Deux voies ont donc été explorées pour augmenter la densité des dépôts : l'utilisation d'un sel fondu et le procédé de dépôt multicouches.

### 2.4.1. Utilisation d'un sel fondu

Lors du traitement thermique, des phénomènes de coalescence se mettent en place au niveau des grains adjacents. La méthode de synthèse par flux (sel fondu) est envisagée pour mettre en place ce phénomène de façon plus globale en augmentant la mobilité des espèces dans la couche. Ce type de synthèse permet de favoriser la croissance des gros grains au dépend des petits et de diminuer la surface spécifique du matériau, et, dans notre cas, la porosité au sein des couches. Nous avons ici testé deux sels fondus : le fluorure de lithium  $\text{LiF}$  et le chlorure de lithium  $\text{LiCl}$ . Différents pourcentages massiques de sels fondus ont été testés entre 1 et 10 %. Les points de fusion de  $\text{LiF}$  et de  $\text{LiCl}$  étant respectivement de  $585^\circ\text{C}$  et  $820^\circ\text{C}$ , les films humides ont été recuits respectivement à  $800^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ . Les films humides ont été réalisés par étalement à partir du gel C (solvant éthylène glycol) qui présentait déjà la structure la plus dense (Figure 2-39). Le Tableau 2-14 présente les images MEB des différents films. Il apparaît clairement sur ces images que l'ajout de sel  $\text{LiF}$  n'a pas amélioré l'aspect granuleux des couches obtenues. L'ajout d'un nouveau composant semble même avoir augmenté la porosité et la tortuosité des films. Dans le cas de  $\text{LiCl}$ , aucune différence significative n'est observée avec 1 % de sel fondu. À 10 % de sel fondu, une morphologie très différente est obtenue. Elle se compose de feuillets de matériau, très fins, constitués d'un assemblage de grains coalescés. Cependant, même si les grains de matériau sont plus solidaires les uns aux autres, la structure globale n'est pas du tout dense dans la mesure où les feuillets sont très aériens et non adhérents au substrat.

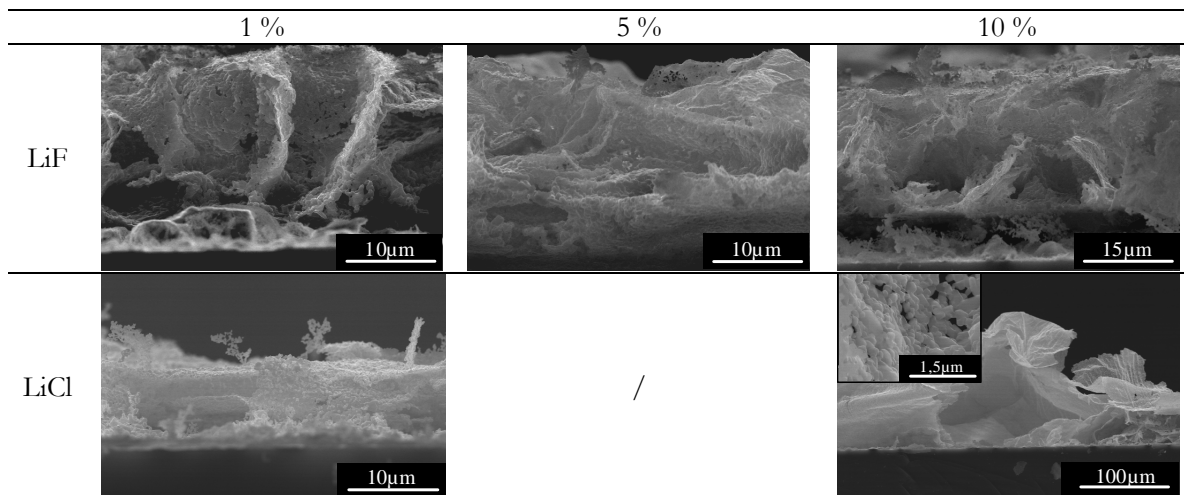


Tableau 2-14 : Images MEB de films minces contenant un sel fondu  $\text{LiF}$  ou  $\text{LiCl}$  traités thermiquement respectivement à  $800^\circ\text{C}$  ou  $900^\circ\text{C}$ .

Dans le cas de la synthèse sol/gel, l'ajout d'un sel fondu n'est pas suffisant pour permettre la densification du matériau. La cause première de cette porosité étant le départ des gaz de décomposition et l'évaporation du solvant lors du traitement thermique, il est prévisible qu'une modification de la cinétique de ces phénomènes puisse résoudre en grande partie les problèmes de porosité. La rampe de traitement thermique a déjà été optimisée pour limiter la vitesse de décomposition des matières organiques. Une autre solution est l'utilisation d'un procédé de dépôt multicouches qui pourrait permettre de limiter la porosité du film en décomposant progressivement la matière organique entre chaque couche déposée.

#### 2.4.2. Méthode de dépôt multicouches

Une piste pour densifier les dépôts de  $\text{LiCoO}_2$  est le dépôt multicouches. Très commun dans l'industrie utilisant des procédés sol-gel, cette méthode consiste à déposer un film humide très fin, à effectuer un traitement thermique intermédiaire pour décomposer la majeure partie de la matière organique et à reproduire le processus jusqu'à obtenir l'épaisseur de matériau désirée.

Dans notre cas, les films humides seront déposés à partir du gel A à  $2000 \text{ tr.mn}^{-1}$  avec un traitement thermique intermédiaire à  $400^\circ\text{C}$  compte tenu des analyses thermogravimétriques réalisées précédemment. Les images MEB obtenues pour le dépôt monocouche et le dépôt six couches sont présentées sur la Figure 2-40. Avec ce procédé de dépôt, une nette amélioration de la densité est obtenue. Un résumé des taux de vide obtenus dans les différentes conditions de dépôt est donné dans le Tableau 2-15.

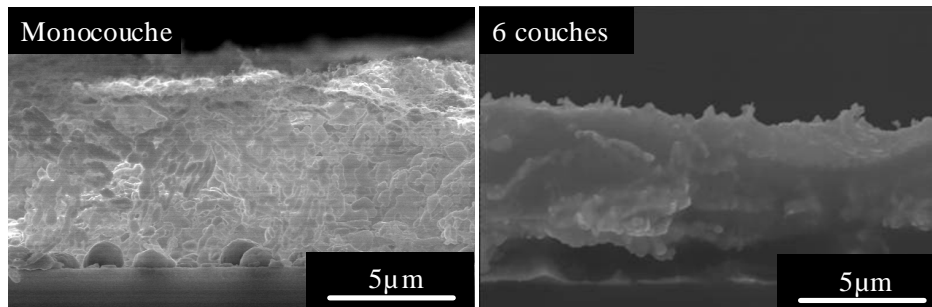


Figure 2-40 : Images MEB de dépôts monocouche et multicouches obtenus par étalement à partir du gel A à  $2000 \text{ tr.mn}^{-1}$ .

Procédé	Gel	Viscosité ( $\text{Pa.s}^{-1}$ )	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Taux de vide (%)
Monocouche	A	0,118	8,1	90 %
	B	4,60	33,7	96 %
	C	4,00	18,7	95 %
Multicouches	A	0,118	4,8	56 %

Tableau 2-15 : Taux de vide obtenus pour différents dépôts réalisés à  $2000 \text{ tr.mn}^{-1}$  avec un traitement thermique final à  $600^\circ\text{C}$ .

Lors du premier dépôt, le film se comporte comme un dépôt monocouche, c'est-à-dire qu'il présente une morphologie granuleuse. Lors du dépôt de la deuxième couche, le gel de faible viscosité ( $0,118 \text{ Pa.s}^{-1}$ ) peut diffuser dans les interstices de la couche précédemment recuite. Celle-ci présente une rugosité importante qui augmente le mouillage de la surface par le film humide. Lors du recuit intermédiaire, la nouvelle couche déposée va ainsi coalescer avec le dépôt précédent. Ainsi, au fur et à mesure des dépôts, les films humides se déposent dans les porosités des films précédents et limitent ainsi la porosité du film final. Ce procédé permet de diminuer nettement le taux de vide en passant de 90 % à 56 %.

Cependant, une mauvaise adhésion du dépôt sur le collecteur de courant persiste toujours. Elle pourrait être limitée en utilisant une couche tampon de type oxyde, capable d'accommoder les contraintes mécaniques qui ont lieu lors du traitement thermique.

### 2.5. Dépôt sur substrat texturé 3D

Le substrat texturé utilisé est composé de motifs pyramidaux de  $40 \times 40 \mu\text{m}$  et de  $30 \mu\text{m}$  de profondeur, les motifs sont espacés de  $20 \mu\text{m}$  (Figure 2-41). Des gels de très faible viscosité (Tableau 2-16) ont été utilisés pour permettre une bonne pénétration du film humide dans les texturations.

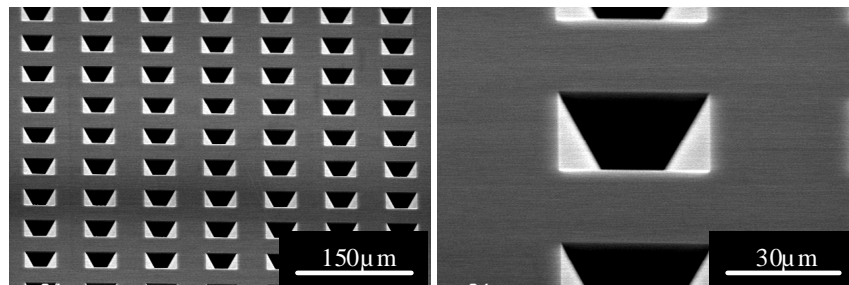


Figure 2-41 : Images MEB d'un substrat texturé 3D nu.

Gel	Taux d'évaporation (%)	Concentration en acétates métalliques (Li:Co 1:1) ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	Viscosité ( $\text{Pa.s}^{-1}$ )
<b>D</b>	26	3,04	0,0625
<b>E</b>	21	2,65	0,0415
<b>F</b>	13	2,22	0,0248

Tableau 2-16 : Description des gels déposés par étalement sur substrats texturés.

Les films sont déposés à une vitesse de  $2000 \text{ tr.mn}^{-1}$ , pendant 40s, avec une accélération de  $1000 \text{ tr.mn}^{-1}$  puis traités thermiquement à  $600^\circ\text{C}$ . Les images MEB des dépôts sont présentées sur la Figure 2-42. Elles montrent que quelle que soit la viscosité du gel, le film n'est pas déposé dans les motifs mais reste en surface du substrat, probablement par des phénomènes de tension de surface. Compte tenu de la technique de dépôt choisie (étalement), il était prévisible de ne pas obtenir de dépôt conforme sur ce type de texturation. Sous l'effet de la force centrifuge, le gel ne se dépose pas dans les motifs et la petite taille des texturations entraîne la formation d'un film humide de gel qui obstrue le motif. Ainsi, après traitement thermique, le dépôt est uniquement présent en surface de l'échantillon.

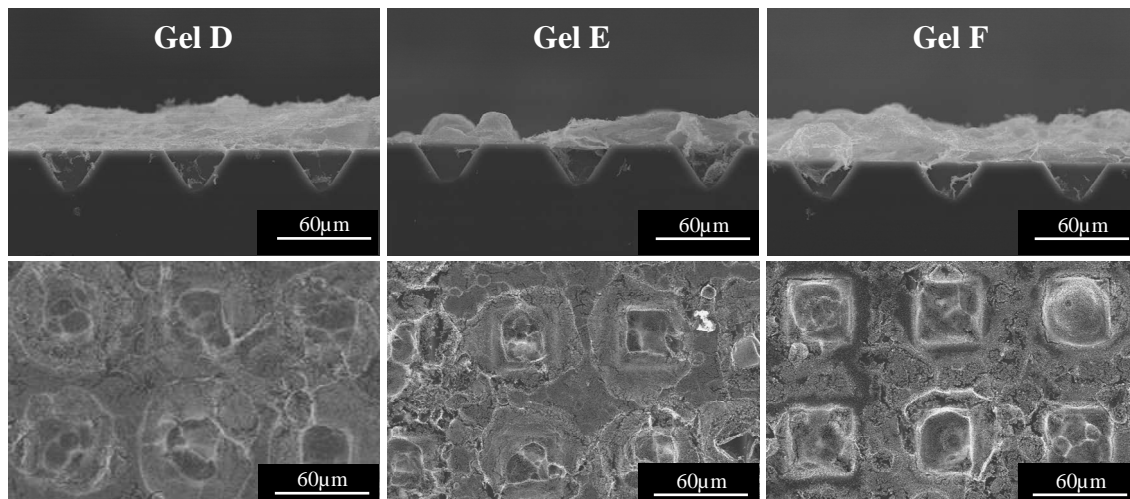


Figure 2-42 : Images obtenues au microscope électronique à balayage de dépôts réalisés sur substrat texturé 3D.

Les forces opposées à la force centrifuge sont ici principalement le poids et la force d'adhésion gel/substrat. Pour obtenir un dépôt en fond de motif, la force centrifuge doit être inférieure aux forces opposées ce qui implique de très faibles vitesses de rotation.

Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, de faibles vitesses de rotation induisent des films humides épais qui créent, après traitement thermique, des dépôts avec de très fortes porosités.

### 3. Réalisation de micro-accumulateurs tout solide intégrant un dépôt $\text{LiCoO}_2$ élaboré par voie sol-gel

#### 3.1. Description du dispositif tout solide réalisé

Compte tenu de la mauvaise adhérence du dépôt multicouches, un empilement tout solide a été réalisé sur un dépôt monocouche. Un motif circulaire de  $\text{LiCoO}_2$  est déposé par étalement sur un substrat  $\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{Ti}/\text{Pt}$  avec le gel A à  $2000 \text{ tr.mn}^{-1}$ , pendant 40s, avec une accélération de  $1000 \text{ tr.mn}^{-1}$ , suivi d'un traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$ . Une couche d'électrolyte solide LiPON de  $1,4 \mu\text{m}$  d'épaisseur est ensuite déposée par pulvérisation RF. L'électrode négative de lithium de  $3 \mu\text{m}$  est déposée par évaporation thermique en motif circulaire en regard du  $\text{LiCoO}_2$ . Enfin, le collecteur de courant de l'électrode négative, Ti d'épaisseur  $2 \times 250 \text{ nm}$ , est déposé par pulvérisation RF. Une vue schématique de l'empilement est présentée sur la Figure 2-43.

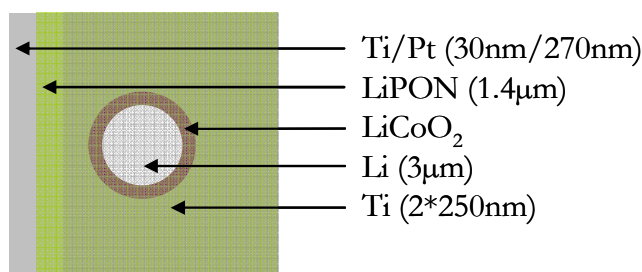


Figure 2-43 : Vue schématique de l'empilement tout solide réalisé.

#### 3.2. Réalisation des micro-accumulateurs tout solide

Les empilements, décrits dans la partie précédente, ont été réalisés et tous les dispositifs se sont avérés être en court-circuit. Les images MEB sur tranche d'un dispositif sont présentées sur la Figure 2-44. À l'extrémité du motif, les différentes couches Ti/Pt, LiPON et Ti sont régulières et homogènes avec les épaisseurs attendues. En bord de motif du  $\text{LiCoO}_2$ , un décrochement a lieu mais les couches supérieures de LiPON et de Ti restent conformes et suivent les tortuosités de la couche de  $\text{LiCoO}_2$ . Au centre du motif en revanche, les différentes couches de  $\text{LiCoO}_2$ , LiPON, Li et Ti ne sont plus dissociables et une grande porosité de la couche de  $\text{LiCoO}_2$  est observée.

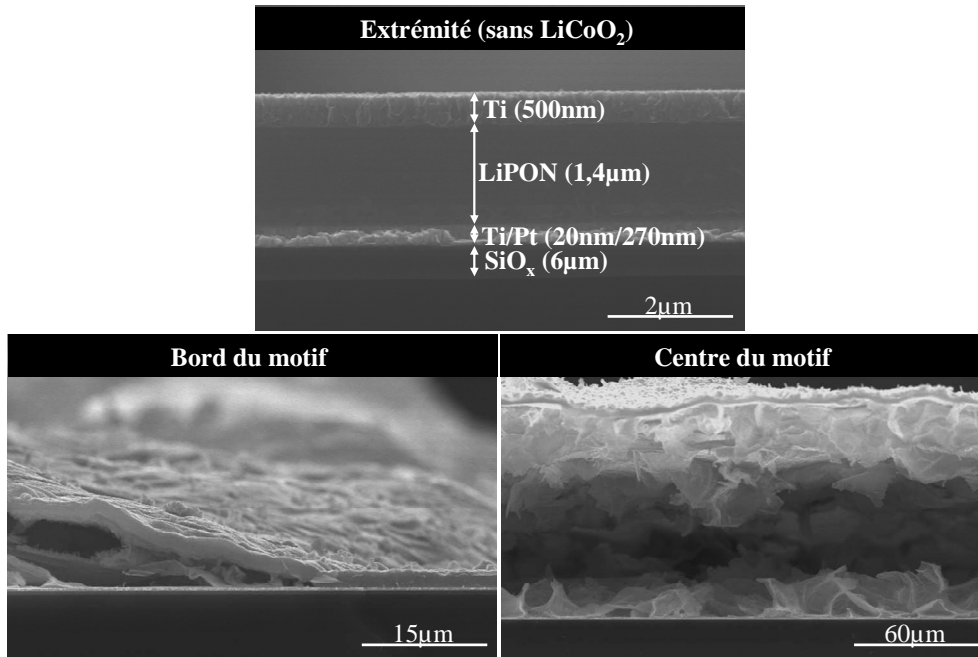


Figure 2-44 : Images MEB d'un empilement tout solide intégrant un dépôt sol-gel  $\text{LiCoO}_2$  en différents endroits: à l'extrémité de l'échantillon (sans  $\text{LiCoO}_2$ ), au bord et au centre du motif de  $\text{LiCoO}_2$ .

La tortuosité de la couche de  $\text{LiCoO}_2$ , observée précédemment, empêche l'électrolyte solide LiPON de se déposer de façon conforme sur la couche de  $\text{LiCoO}_2$  très rugueuse. Ainsi, il ne peut pas jouer son rôle d'isolant électrique. D'autre part, au vue de la tortuosité de la couche déposée par sol-gel, la conduction ionique et électronique au sein du matériau  $\text{LiCoO}_2$  paraît elle aussi compromise.

Un dispositif tout solide fonctionnel ne pourra donc pas être réalisé tant que la densité et l'uniformité des couches  $\text{LiCoO}_2$  déposées par sol-gel ne seront pas améliorées.

## 4. Conclusions sur la synthèse de films minces élaborés par voie sol-gel

L'étude de la synthèse du procédé sol-gel sous forme de poudre nous a permis de mettre au point une formulation de gel optimisée pour notre application. Les précurseurs choisis sont des acétates métalliques, de lithium et de cobalt, mélangés en solvant aqueux à un agent chélatant, l'acide acrylique. Son faible pKa rend cet acide moins sensible aux variations de pH ce qui permet de ne pas avoir à contrôler finement ce paramètre. D'autre part, il présente une mésomérie qui va lui permettre de former un réseau polymère dans lequel les ions métalliques vont être piégés par les fonctions acide carboxylique. La spectroscopie IR a permis de suivre l'évolution de la solution au cours des différentes étapes du processus. Le procédé optimisé est composé d'une étape de chauffage au bain marie, pendant 24h, à 75°C, permettant de former le sol qui se transforme ensuite en gel lors de l'étape d'évaporation du solvant à 75°C. Différents taux de Li/Co et d'agent chélatant ont été testés. Les meilleurs résultats sont obtenus avec un léger excès de lithium de 2 % et un taux de chélation de  $f=1$ . L'analyse thermogravimétrique a permis de déterminer le profil de température de synthèse, à savoir une rampe lente à 0,5°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 450°C puis 3°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à la température de traitement thermique finale suivie d'un palier de 1h à cette température.

Ce procédé de synthèse permet d'obtenir des poudres très fines avec une surface spécifique beaucoup plus importante que celle d'une poudre commerciale. La formation de la phase LiCoO<sub>2</sub>  $R\bar{3}m$  commence à partir de 500°C et une phase pure est obtenue à partir de 700°C. À 600°C, des résidus de phase *Fd3m* (10 %) persistent mais le matériau présente tout de même des propriétés électrochimiques intéressantes.

Le matériau synthétisé à 400°C correspond à une phase *Fd3m* pure. Comme attendu, les résultats électrochimiques montrent une forte irréversibilité de ce matériau au cours du cyclage. Ce matériau ayant été peu étudié dans la littérature, une étude plus approfondie des réactions électrochimiques mises en jeu lors de l'insertion-désinsertion du lithium a donc été réalisée. Elle met en avant un mécanisme de cyclage biphasé avec une première phase correspondant à la phase initiale délithiée et la formation d'une nouvelle phase plus conductrice. Les spectroscopies Raman et XPS n'ont pas permis d'explicitier la nouvelle phase formée. Des analyses complémentaires, notamment de microscopie électronique à transmission et de spectroscopie d'impédance, sont donc en cours.

L'optimisation des conditions de synthèse du matériau LiCoO<sub>2</sub> sous forme de poudre a permis de transférer le procédé pour la réalisation de films minces. L'étude rhéologique des gels a mis en avant le comportement rhéofluidifiant des gels aqueux avec de forts taux d'évaporation de solvant, traduisant la présence de longues chaînes polymères. L'élaboration des films minces a été réalisée par étalement sur un substrat optimisé Si/SiO<sub>x</sub>/20 nmTi/270 nm Pt. Le solvant éthylène glycol présente de plus fortes viscosités et une meilleure affinité avec le substrat que le solvant aqueux. Il va donc permettre de déposer des films humides plus épais que le solvant aqueux. Un démouillage important a été observé lors du dépôt de films humides épais en milieu aqueux. Il peut être limité par le dépôt d'une couche d'accroche carbo-hydrogénée qui crée une meilleure affinité



gel/substrat. Cependant, après traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$ , tous ces films présentent des porosités importantes, quels que soient le solvant et les conditions de dépôt. La méthode de synthèse par flux n'a pas permis d'améliorer cette densité mais le procédé de dépôt multicouches a permis de diminuer le taux de vide de 95 % à 56 %. Une très faible adhérence dépôt/substrat a été observée pour ces films, elle peut être due aux importantes différences de dilatation thermique existant entre le substrat et le matériau  $\text{LiCoO}_2$ . Une solution pour limiter ce manque d'adhésion pourrait donc être le dépôt d'une couche tampon de type oxyde avant le dépôt de  $\text{LiCoO}_2$ , qui permettrait au système d'accomoder ces contraintes mécaniques.

Les dépôts obtenus par étalement restent néanmoins très insatisfaisants puisque tous les dispositifs tout solide réalisés se sont avérés être en court-circuit, principalement à cause de la tortuosité de la couche de  $\text{LiCoO}_2$ .

La réalisation de films sur un substrat texturé n'a pas non plus été concluante puisqu'aucun dépôt n'a été observé en fond de motif. Compte tenu de la géométrie pyramidale des texturations, l'étalement ne semble pas être la méthode de dépôt la plus adaptée. Une technique telle que le spray semble plus en accord avec le type de texturation utilisé. Des études sont actuellement en cours pour formuler de nouveaux gels compatibles avec cette technique de dépôt.

Les dépôts de films minces réalisés par procédé sol-gel n'ayant pas été concluants pour l'application micro-accumulateurs 3D, nous nous sommes ensuite intéressés à une nouvelle voie de dépôt chimique : l'électrodépôt en conditions hydrothermales. Le chapitre suivant va présenter les résultats de notre étude sur cette nouvelle technique de dépôt.

## Bibliographie

- [1] I.-H. Oh, S.-A. Hong and Y.-K. Sun, Low-temperature preparation of ultrafine  $\text{LiCoO}_2$  powders by the sol-gel method, *Journal of Materials Science*, **32**(12) 3177-3182, (1997).
- [2] L.J. Fu, H. Liu, C. Li, Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze and H.Q. Wu, Electrode materials for lithium secondary batteries prepared by sol-gel methods, *Progress in Materials Science*, **50**(7) 881-928, (2005).
- [3] L. Predoana, A. Barau, M. Zaharescu, H. Vasilchina, N. Velinova, B. Banov and A. Momchilov, Advanced Techniques for  $\text{LiCoO}_2$  Preparation and Testing, *Proceedings of the International Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing"*, (2004).
- [4] C.-C. Chang and P.N. Kumta, Particulate sol-gel synthesis and electrochemical characterization of  $\text{LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Ni}$ ,  $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ ) powders, *Journal of Power Sources*, **75**(1) 44-55, (1998).
- [5] Y.-K. Sun and I.-H. Oh, Synthesis of  $\text{LiNiO}_2$  powders by a sol-gel method, *Journal of Materials Science Letters*, **16**(1) 30-32, (1997).
- [6] *JCPDS Card*. n°00-050-0653.
- [7] W. Huang and R. Frech, Vibrational spectroscopic and electrochemical studies of the low and high temperature phases of  $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Ni}$  or  $\text{Ti}$ ), *Solid State Ionics*, **86-88**(Part 1) 395-400, (1996).
- [8] S. Tao, Q. Wu, Z. Zhan and G. Meng, Preparation of  $\text{LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ) cathode materials for intermediate temperature fuel cells by sol-gel processes, *Solid State Ionics*, **124**(1-2) 53-59, (1999).
- [9] B. Garcia, P. Barboux, F. Ribot, A. Kahnharari, L. Mazerolles and N. Baffier, The Structure of Low-Temperature Crystallized  $\text{LiCoO}_2$ , *Solid State Ionics*, **80**(1-2) 111-118, (1995).
- [10] B. Garcia, J. Farcy, J.P. Pereira-Ramos and N. Baffier, Electrochemical properties of low temperature crystallized  $\text{LiCoO}_2$ , *Journal of the Electrochemical Society*, **144**(4) 1179-1184, (1997).
- [11] B. Garcia, J. Farcy, J.P. Pereira-Ramos, J. Perichon and N. Baffier, Low-Temperature Cobalt Oxide as Rechargeable Cathodic Material for Lithium Batteries, *Journal of Power Sources*, **54**(2) 373-377, (1995).
- [12] E. Antolini,  $\text{LiCoO}_2$ : formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties, *Solid State Ionics*, **170**(3-4) 159-171, (2004).

- [13] L. Mendoza, R. Baddour-Hadjean, M. Cassir and J.P. Pereira-Ramos, Raman evidence of the formation of LT-LiCoO<sub>2</sub> thin layers on NiO in molten carbonate at 650°C, *Applied Surface Science*, **225**(1-4) 356-361, (2004).
- [14] R.J. Gummow, M.M. Thackeray, W.I.F. David and S. Hull, Structure and electrochemistry of lithium cobalt oxide synthesised at 400°C, *Materials Research Bulletin*, **27**(3) 327-337, (1992).
- [15] R. Dedryvère, H. Martinez, S. Leroy, D. Lemordant, F. Bonhomme, P. Biensan and D. Gonbeau, Surface film formation on electrodes in a LiCoO<sub>2</sub>/graphite cell: A step by step XPS study, *Journal of Power Sources*, **174**(2) 462-468, (2007).
- [16] T.C. Tisone and J. Drobek, Diffusion in Thin Film Ti-Au, Ti-Pd, and Ti-Pt Couples, *Journal of Vacuum Science and Technology*, **9**(1) 271-275, (1972).





## **- PARTIE B -**

### **Synthèse de films minces de $\text{LiCoO}_2$ par électrodépôt en conditions hydrothermales**

#### **Sommaire**

---

1. Généralités sur l'électrodépôt en conditions hydrothermales.....	133
1.1. Grandeurs caractéristiques .....	133
1.2. Généralités sur les conditions hydrothermales .....	135
2. Principe du dépôt de $\text{LiCoO}_2$ par électrodépôt en conditions hydrothermales.....	137
2.1. Étude du cobalt en solution aqueuse : diagramme potentiel-pH .....	137
2.2. Mécanisme de formation du $\text{LiCoO}_2$ .....	143
2.3. Démonstration de l'intérêt des conditions hydrothermales .....	144
3. Synthèse de films minces de $\text{LiCoO}_2$ par électrodépôt en conditions hydrothermales .....	147
3.1. Description du montage .....	147
3.2. Description de la cellule de dépôt.....	150
3.3. Réalisation des films minces .....	151
3.4. Dépôt sur substrat texturés.....	178
4. Étude de micro-accumulateurs tout solide .....	182
4.1. Étude sur substrat plan.....	182
4.2. Étude sur substrat texturé .....	182
5. Conclusions sur la synthèse par électrodépôt en conditions hydrothermales.....	184
Bibliographie .....	186

---



Ce chapitre décrit l'élaboration de films minces de  $\text{LiCoO}_2$  par dépôt électrolytique en conditions hydrothermales. Dans un premier temps, les généralités sur cette voie de dépôt originale sont présentées. Le principe du dépôt de films minces par électro-synthèse en conditions hydrothermales est ensuite décrit, notamment le comportement du cobalt en solution aqueuse et le mécanisme de formation du  $\text{LiCoO}_2$ . L'intérêt des conditions hydrothermales pour la synthèse de  $\text{LiCoO}_2$  est démontré dans cette partie. Les caractérisations réalisées sur les films minces obtenus par cette méthode de synthèse ainsi que l'optimisation des paramètres de dépôt sont présentées. Enfin, une dernière partie décrit la réalisation d'empilements tout solide.

## 1. Généralités sur l'électrodépôt en conditions hydrothermales

La technique de dépôt utilisée ici est le dépôt électrolytique (nommé électrodépôt dans ce chapitre) qui utilise une source de courant pour oxyder les espèces. La vitesse de dépôt est principalement contrôlée par le courant imposé dans la cellule électrochimique et les quantités de matériaux déposées sont alors fonction de la charge électrique passée. D'autres facteurs comme la cinétique de réaction, la composition de la solution, la température etc. peuvent aussi entrer en jeu. Lors de l'application de conditions hydrothermales, définies par une montée en température et en pression, l'influence de ces différents paramètres est accentuée. Ainsi, la formulation de la solution servant à l'électrodépôt, qui sera nommée par la suite électrolyte, joue aussi un rôle primordial dans le procédé de dépôt en conditions hydrothermales. Pour aider à la compréhension des phénomènes mis en jeu dans la suite de ce chapitre, les principales grandeurs caractéristiques définissant l'électrolyte sont décrites dans les paragraphes suivants.

### 1.1. Grandeurs caractéristiques

#### 1.1.1. Activité chimique et coefficient d'activité chimique

Dans une solution, il existe des interactions entre les espèces, principalement d'ordre électrostatique, qui diminuent leur réactivité. L'activité chimique d'une espèce rend compte de cette diminution de réactivité grâce à la pondération du terme de concentration  $c_i$  d'un facteur  $\gamma_i$ , inférieur à l'unité, appelé coefficient d'activité. Il traduit le caractère non idéal de la solution. L'activité chimique des espèces en solution est définie par :

$$a_i = \gamma_i \times \frac{c_i}{c_0} \quad (3.1)$$

avec  $\gamma_i$ , le coefficient d'activité du constituant  $i$ ,  
 $c_i$ , la concentration du constituant  $i$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ),  
 $c_0$ , la concentration de référence, par convention égale à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

Si le système est parfait ou idéal, c'est-à-dire s'il n'existe aucune interaction entre les constituants, le coefficient d'activité est égal à 1.

Dans le cas des liquides, lorsque le mélange est très dilué (concentrations très faibles), les interactions entre les espèces sont très faibles et le coefficient d'activité peut donc être assimilé à 1.



Expérimentalement, le coefficient d'activité d'un ion n'est pas mesurable car il est physiquement impossible de déterminer le potentiel électrochimique d'un ion isolé en solution. La quantité mesurable est le coefficient d'activité ionique moyen, il est défini par :

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-} \quad (3.2)$$

Il s'agit de la moyenne géométrique des coefficients d'activité individuels  $\gamma_+$  et  $\gamma_-$  des cations et des anions.

### 1.1.2. Force ionique du milieu

La force ionique d'une solution est définie par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (3.3)$$

avec  $c_i$ , la concentration molaire de l'espèce  $i$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ),  
 $z_i$ , la charge de l'espèce  $i$ .

La force ionique quantifie la charge totale d'une solution et donc les interactions possibles entre les espèces présentes en solution. Le coefficient d'activité chimique est donc relié directement à la force ionique.

Plusieurs théories décrivent la relation entre le coefficient d'activité ionique moyen de la solution et la force ionique. Le modèle de Debye-Hückel, considérant les interactions ion-ion, donne l'équation suivante :

$$RT \ln \gamma_i = -\frac{N_A (z_i e)^2}{2 \epsilon \kappa^{-1}} \quad (3.4)$$

avec  $R$ , la constante des gaz parfaits ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  
 $T$ , la température (K),  
 $N_A$ , la constante d'Avogadro ( $\text{mol}^{-1}$ ),  
 $z_i$ , la charge de l'espèce  $i$ ,  
 $e$ , la charge élémentaire (C),  
 $\epsilon$ , la constante diélectrique du milieu ( $\text{F.m}^{-1}$ ),  
 $\kappa^{-1}$ , le rayon du nuage ionique autour de l'ion  $i$  (m).

Une simplification de cette équation est la théorie limite de Debye-Hückel qui donne en milieu aqueux à 25°C et en considérant une constante diélectrique de l'eau de 78,54 :

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (3.5)$$

L'application de cette loi est limitée aux faibles forces ioniques ( $< 5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) car elle considère chaque ion comme une charge ponctuelle.

### 1.1.3. Rayon d'atmosphère ionique $r_D$

Le rayon du nuage ionique entourant un ion de référence est déduit de la théorie de Debye-Hückel [1] en considérant les interactions ion-ion d'une solution. Il est donné par l'équation suivante :

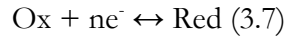
$$r_D = \kappa^{-1} = \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{8\pi N_A e^2 10^3} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{I}} \quad (3.6)$$

avec  $\epsilon_0$ , la permittivité absolue du vide (F.m<sup>-1</sup>),  
 $\epsilon_r$ , la permittivité relative de l'eau à 25°C,  
 $k_B$ , la constante de Boltzmann (m<sup>2</sup>.kg.s<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>),  
 $N_A$ , le nombre d'Avogadro (mol<sup>-1</sup>),  
 $e$ , la charge élémentaire (C),  
 $I$ , la force ionique du milieu (mol.L<sup>-1</sup>).

Il décrit l'atmosphère ionique entourant l'ion considéré et dépend donc de la force ionique du milieu. Plus le rayon d'atmosphère ionique est petit, plus la réactivité des ions considérés est importante.

### 1.1.4. Potentiel : équation de Nernst

Un couple redox est défini par la demi-équation suivante :



Le potentiel lié à l'équilibre électrochimique est défini par la relation de Nernst donnée par l'équation suivante :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (3.8)$$

avec  $E$ , le potentiel (V),  
 $E^0$ , le potentiel standard (V),  
 $R$ , la constante des gaz parfaits (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>),  
 $T$ , la température (K),  
 $n$ , le nombre d'électrons échangés entre l'oxydant et le réducteur,  
 $F$ , la constante de Faraday (C.mol<sup>-1</sup>),  
 $a_i$ , l'activité chimique de l'espèce  $i$ .

## 1.2. Généralités sur les conditions hydrothermales

### 1.2.1. Notion de pression de vapeur saturante : relation de Clapeyron

La pression de vapeur saturante, à une température et un volume donnés, correspond à la pression à laquelle la phase gazeuse d'une espèce est en équilibre avec sa phase liquide. Lorsque la pression partielle d'une espèce est différente de sa pression de vapeur saturante, le système va alors chercher à atteindre l'équilibre thermodynamique par une modification de l'état de l'espèce : si  $\bar{P}_i > P_{\text{sat}}$  ou  $\bar{P}_i < P_{\text{sat}}$ , il y aura respectivement condensation ou vaporisation. Ainsi, dans une enceinte autoclave fermée à volume et température donnés comme celle utilisée lors de nos synthèses, la pression augmente jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante où la phase liquide est en équilibre avec la phase gazeuse.

Lorsque la pression est stabilisée, le système est donc à l'équilibre thermodynamique et il n'y a plus de phénomène d'ébullition dans l'enceinte autoclave.

En supposant que l'enthalpie de vaporisation ne varie pas avec la température et que le gaz peut être assimilé à un gaz parfait, la pression de vapeur saturante pour une espèce donnée peut être approximée par la relation suivante issue de l'équation de Clapeyron :

$$\ln \frac{P_{sat}}{P_0} = \frac{ML_v}{R} \left[ \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] \quad (3.9)$$

avec,  $P_{sat}$ , la pression de vapeur saturante (Pa),  
 $P_0$ , la pression atmosphérique (Pa),  
 $M$ , la masse molaire de l'espèce considérée ( $\text{kg.mol}^{-1}$ ),  
 $L_v$ , la chaleur latente de vaporisation de l'espèce considérée ( $\text{J.kg}^{-1}$ ),  
 $R$ , la constante des gaz parfaits ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  
 $T_0$ , la température d'ébullition de l'espèce à  $P_0$  (K),  
 $T$ , la température considérée (K).

### 1.2.2. Estimation du volume de liquide vaporisé : approximation des gaz parfaits

Dans une enceinte autoclave fermée à une température donnée, le système va tendre vers son point d'équilibre, c'est-à-dire qu'il va chercher à atteindre la pression de vapeur saturante du système. La pression de l'enceinte autoclave à l'équilibre thermique sera donc égale à la pression de vapeur saturante à la température considérée. Ainsi, si la phase gazeuse de l'espèce considérée peut être assimilée à un gaz parfait, la relation suivante s'applique :

$$PV = nRT \quad (3.10)$$

avec,  $P$ , la pression (Pa),  
 $V$ , le volume ( $\text{m}^3$ ),  
 $n$ , le nombre de moles de gaz (mol),  
 $R$ , la constante des gaz parfaits ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  
 $T$ , la température considérée (K).

Le système considéré est une enceinte autoclave de volume total  $V_{tot}$  contenant un volume de liquide initial  $V_{ini}$  à une température  $T$  et qui atteint l'équilibre à la pression  $P_{sat}$ . Le volume de liquide vaporisé nécessaire pour atteindre cet équilibre est donné par la relation suivante issue de la loi des gaz parfaits :

$$V_{vap} = \frac{P_{sat} \times (V_{total} - V_{initial\ solution})}{\frac{\rho RT}{M} - P_{sat}} \quad (3.11)$$

avec,  $M$ , la masse molaire de l'espèce considérée ( $\text{g.mol}^{-1}$ ),  
 $\rho$ , la densité volumique de l'espèce considérée ( $\text{g.m}^{-3}$ ),  
 $R$ , la constante des gaz parfaits ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

## 2. Principe du dépôt de $\text{LiCoO}_2$ par électrodépôt en conditions hydrothermales

### 2.1. Étude du cobalt en solution aqueuse : diagramme potentiel-pH

En solution aqueuse, le cobalt peut exister sous différentes formes (hydroxyde, oxyde, ion, métal) et sous plusieurs degrés d'oxydation (0, +II, +III). L'existence et la prédominance des différentes espèces sont données par les diagrammes potentiel-pH. Ces diagrammes furent développés pour la première fois par Marcel Pourbaix en 1938.

Étant donné la faible stabilité de l'oxyde mixte  $\text{LiCoO}_2$  en milieu acide, nous avons ici choisi de travailler en milieu basique.

Pour cette étude, nous considérerons donc le milieu électrolytique utilisé pour l'électrosynthèse, à savoir une solution aqueuse d'hydroxyde de lithium  $\text{LiOH}$  et de nitrate de cobalt  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ .

#### 2.1.1. Diagrammes potentiel-pH calculés à partir des données du diagramme de Pourbaix

Des diagrammes potentiel-pH ont tout d'abord été calculés pour le système  $\text{Co-H}_2\text{O}$  à partir des données de Pourbaix [2]. Comme nous l'avons vu, pour les solutions très diluées, les interactions peuvent être négligées et le coefficient d'activité peut être assimilé à 1. Dans le cadre de la solution électrolytique, les concentrations des espèces de cobalt varient de 0,1 à 1  $\text{mol.L}^{-1}$ . Ces interactions ne peuvent donc, en principe, pas être négligées. Cependant, étant donné la complexité des calculs du rayon de nuage ionique et du coefficient d'activité chimique, les coefficients d'activité seront malgré tout considérés ici comme étant égaux à 1. De ce fait, les diagrammes potentiel-pH résultants seront très approximatifs, ils ne seront donc pas exploités quantitativement pour déterminer les frontières des domaines de stabilité mais pour montrer qualitativement l'évolution des différents domaines de prédominance en fonction de la température et de la concentration en espèces cobalt.

Les équations de Nernst en fonction de la température et de la concentration pour les différents équilibres électrochimiques mis en jeu sont données dans le Tableau 3-1.

Réactions		Formules d'équilibre $f(T, [\text{Co}])$
Stabilité relative de deux espèces dissoutes		
1	$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCoO}_2^- + 3\text{H}^+$	$pH = \frac{1.873}{3 \times R \ln 10 / F \times T}$
2	$\text{Co}^{2+} = \text{Co}^{3+} + e^-$	$E = 1.808$
3	$\text{HCoO}_2^- + 3\text{H}^+ = \text{Co}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} + e^-$	$E = -0.065 + 3 \times R \ln 10 / F \times T \times pH$
Stabilité relative de deux espèces solides		
4	$\text{Co} + \text{H}_2\text{O} = \text{CoO} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$E = 0.095 - R \ln 10 / F \times T \times pH$
5	$3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Co}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$E = 0.993 - R \ln 10 / F \times T \times pH$
6	$2\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$E = 1.018 - R \ln 10 / F \times T \times pH$
7	$\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CoO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$E = 1.477 - R \ln 10 / F \times T \times pH$
Solubilité relative des espèces solides		
8	$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{CoO} + 2\text{H}^+$	$E = \frac{1.119 - 1.5 \times R \ln 10 / F \times T \times [\text{Co}]}{3 \times R \ln 10 / F \times T}$
9	$\text{CoO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCoO}_2^- + \text{H}^+$	$E = \frac{0.564 + 0.5 \times R \ln 10 / F \times T \times [\text{Co}]}{0.5 \times R \ln 10 / F \times T}$
10	$2\text{Co}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Co}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$	$E = \frac{-1.05 - [\text{Co}]}{3}$
11	$\text{Co} = \text{Co}^{2+} + 2e^-$	$E = -0.277 + 0.5 \times R \ln 10 / F \times T \times [\text{Co}]$
12	$\text{Co} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCoO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e^-$	$E = 0.659 + 0.5 \times R \ln 10 / F \times T \times [[\text{Co}] - 3pH]$
13	$3\text{Co}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Co}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e^-$	$E = 2.112 - 0.5 \times R \ln 10 / F \times T \times [3[\text{Co}] + 8pH]$
14	$3\text{HCoO}_2^- + \text{H}^+ = \text{Co}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	$E = -0.7 - 0.5 \times R \ln 10 / F \times T \times [3[\text{Co}] - pH]$
15	$2\text{Co}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Co}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e^-$	$E = 1.746 - R \ln 10 / F \times T \times [[\text{Co}] + 3pH]$
16	$2\text{HCoO}_2^- = \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	$E = -0.128 - R \ln 10 / F \times T \times [\text{Co}]$
17	$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CoO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^-$	$E = 1.612 - 0.5 \times R \ln 10 / F \times T \times [[\text{Co}] + 4pH]$
18	$\text{Co}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CoO}_2 + 4\text{H}^+ + e^-$	$E = 1.416 - R \ln 10 / F \times T \times [[\text{Co}] + 4pH]$

 Tableau 3-1 : Équations d'équilibre des espèces cobalt du système Co-H<sub>2</sub>O.

Le diagramme potentiel-pH du système Co-H<sub>2</sub>O à 25°C pour une concentration de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> est présenté sur la Figure 3-1. De nombreux travaux ont été publiés sur les différents oxydes et hydroxydes de cobalt, dans cette partie, nous avons choisis de nous concentrer sur les espèces décrites dans le diagramme de Pourbaix, nous en avons donc repris le formalisme. Ainsi, les droites en pointillés oranges correspondent aux limites des domaines de prédominance des corps dissous, à savoir  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{HCoO}_2^-$  et les droites en pointillés bleus (a) et (b) correspondent respectivement aux équilibres  $\text{H}^+/\text{H}_2$  et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  de l'eau. Nous considérons ici, comme dans le diagramme de Pourbaix, que les hydroxydes  $\text{Co}(\text{OH})_2$  et  $\text{Co}(\text{OH})_3$  sont plus stables que les oxydes associés, respectivement  $\text{CoO}$  et  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

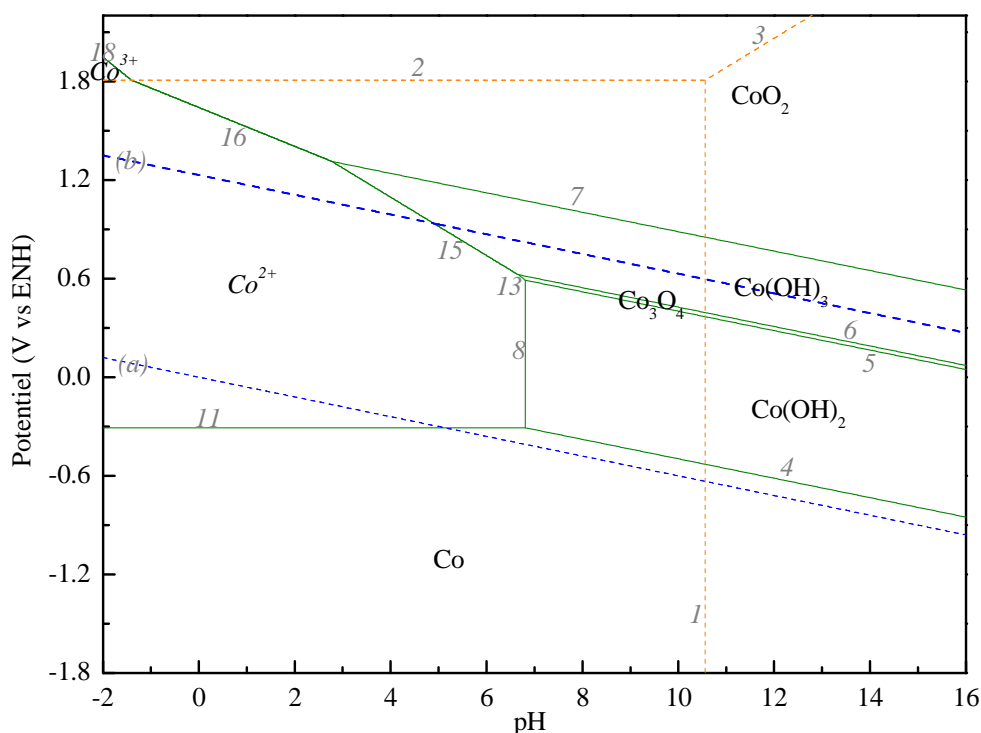


Figure 3-1 : Diagramme potentiel-pH à 25°C pour une concentration de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de cobalt.

À 25°C, en milieu très acide, l'ion cobalteux  $\text{Co}^{2+}$  s'oxyde en ion cobaltique  $\text{Co}^{3+}$ . Cette espèce est très instable et se complexe facilement avec d'autres espèces présentes en solution pour former des sels cobaltiques très stables. Lorsque le pH augmente, l'ion cobalteux  $\text{Co}^{2+}$  précipite sous forme d'hydroxyde cobalteux  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Sous l'action d'un agent oxydant, l'hydroxyde cobalteux  $\text{Co}^{+II}(\text{OH})_2$  se transforme en oxyde à valence mixte de cobalt  $[\text{Co}^{+II}\text{Co}^{+III}]_2\text{O}_4$  contenant un mélange des degrés d'oxydation +II et +III du cobalt. L'action d'un excès d'oxydant forme ensuite du  $\text{Co}^{+IV}\text{O}_2$  très instable qui décompose l'eau pour former l'hydroxyde cobaltique  $\text{Co}^{+III}(\text{OH})_3$ . Cependant, aux fortes concentrations d'agent oxydant en milieu alcalin,  $\text{CoO}_2$  se forme malgré son instabilité, c'est pourquoi Pourbaix a choisi de le faire apparaître dans le diagramme [2].

Différents diagrammes potentiel-pH ont été calculés dans les conditions hydrothermales qui vont être utilisées pour la synthèse du  $\text{LiCoO}_2$ . La Figure 3-2 présente les diagrammes potentiel-pH d'une solution à 1 mol.L<sup>-1</sup> de cobalt pour des températures allant de 100°C à 200°C.

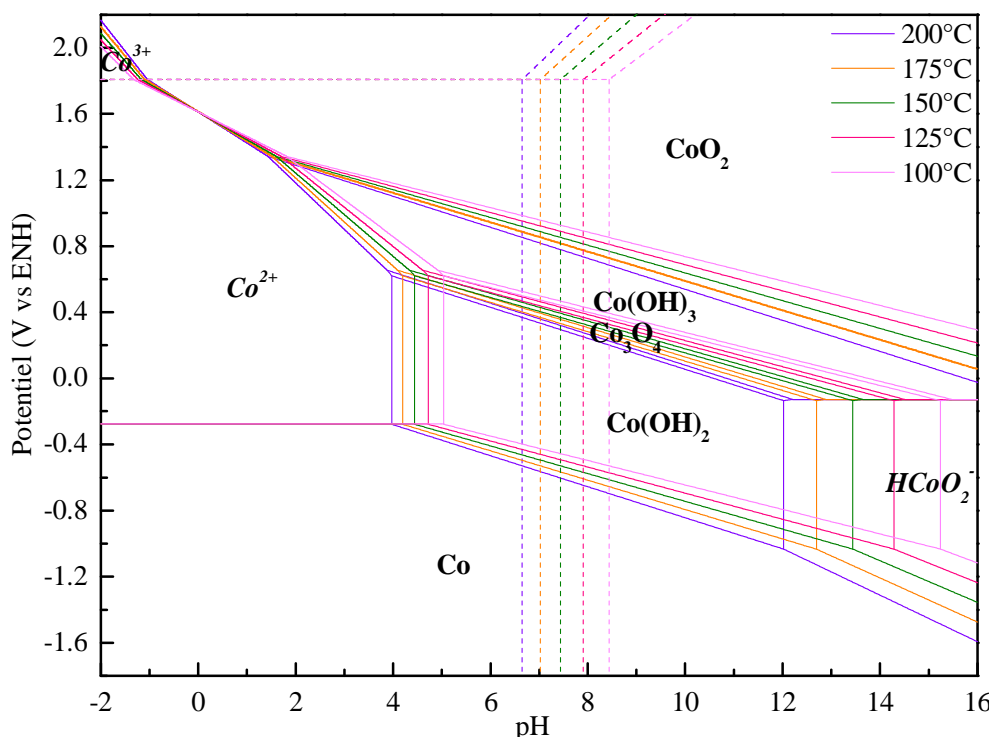


Figure 3-2 : Diagrammes potentiel-pH calculés à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  d'espèces de cobalt pour différentes températures.

Comparé au diagramme à  $25^\circ\text{C}$ , le diagramme à  $100^\circ\text{C}$  présente un domaine de stabilité supplémentaire. En effet, aux fortes valeurs de pH, l'hydroxyde cobalteux  $\text{Co(OH)}_2$  se redissout en ion bicobaltite  $\text{HCoO}_2^-$ . Lorsque la température augmente, la limite du domaine de stabilité de l'ion bicobaltite  $\text{HCoO}_2^-$  se déplace vers les plus faibles valeurs de pH.

Cependant, il est important de noter ici que même si les différents diagrammes sont rapportés sur une même échelle de pH, la notion de pH varie du fait de la modification du produit ionique de l'eau avec la température (et la pression). L'évolution du produit ionique de l'eau avec la température [3] entraîne une modification de l'échelle de pH représentée sur la Figure 3-3. Ainsi, à  $150^\circ\text{C}$  par exemple, l'échelle de pH ne sera plus 0-14 mais 0-11,6 et le pH neutre ne sera plus 7 mais 5,8. Les limites de prédominance des espèces  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co(OH)}_2$  et  $\text{HCoO}_2^-$  ont elles aussi été reportées sur la Figure 3-3. En dessous du point rouge se trouve le domaine de prédominance de  $\text{Co}^{2+}$ , entre les points rouge et orange celui de  $\text{Co(OH)}_2$  et au dessus du point orange le domaine de prédominance de  $\text{HCoO}_2^-$ . Il est ainsi visible sans ambiguïté que le domaine de stabilité de l'ion bicobaltite augmente avec la température.

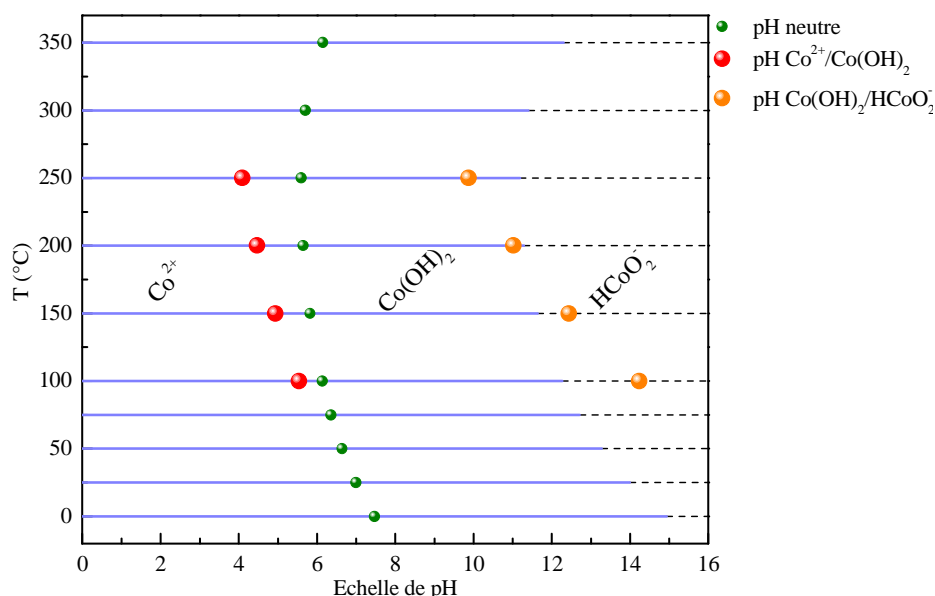


Figure 3-3 : Évolution de l'échelle de pH 0-14, du pH neutre et des pH de limite de prédominance des espèces  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co(OH)}_2$  et  $\text{HCoO}_2^-$  en fonction de la température.

Les diagrammes potentiel-pH à 200°C calculés pour des concentrations de 0,1 à 1 mol.L<sup>-1</sup> sont donnés sur la Figure 3-4. Les calculs montrent par ailleurs que le domaine de prédominance de l'ion bicobaltite  $\text{HCoO}_2^-$  augmente lorsque la concentration en espèces cobalt diminue.

Ainsi, en supposant que l'ion bicobaltite intervienne lors du mécanisme de formation du  $\text{LiCoO}_2$ , les conditions de synthèse doivent tendre à stabiliser cette espèce pour éviter la précipitation en hydroxyde  $\text{Co(OH)}_2$  insoluble. Les conditions optimales seront donc de faibles concentrations et une synthèse à plus haute température.

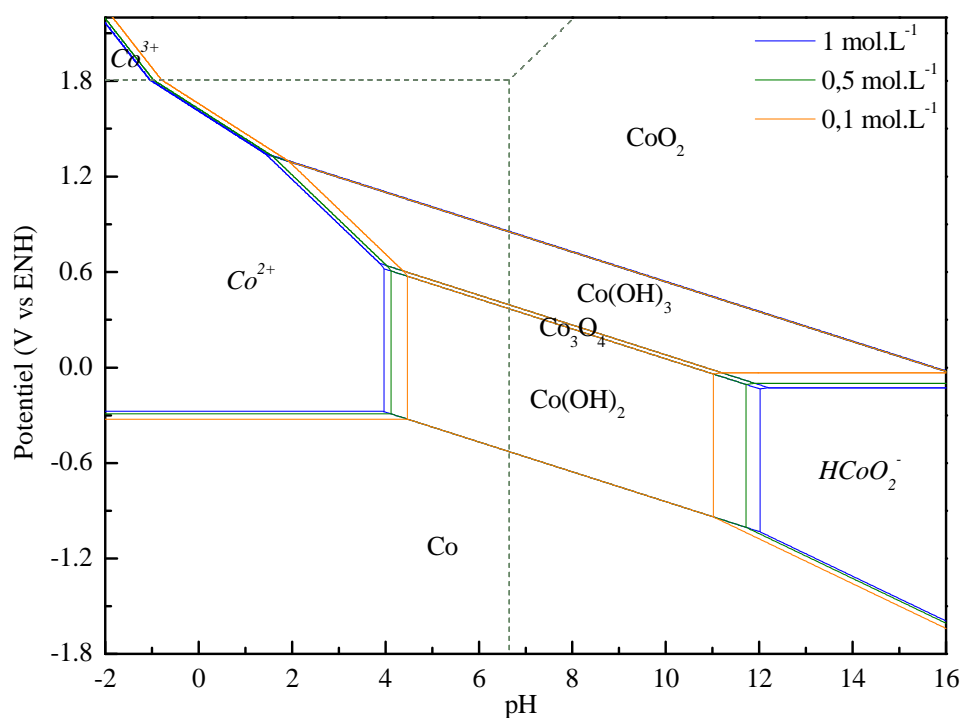


Figure 3-4 : Diagrammes potentiel-pH calculés à 200°C pour différentes concentrations de cobalt.



Toutefois, ces calculs sont purement thermodynamiques et ne tiennent évidemment pas compte des aspects de cinétique de réaction et de convection (transport de masse) dans le milieu. Des concentrations trop faibles risquent d'engendrer un trop faible apport de matière en surface du substrat qui peut être néfaste à la formation du film mince de  $\text{LiCoO}_2$ .

Les conditions de synthèse initiales sont donc fixées à  $4 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{LiOH}$  pour avoir une solution fortement alcaline,  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Co(NO}_3)_2$  pour éviter que l'apport d'espèces cobalt en surface soit un facteur limitant et  $175^\circ\text{C}$ . Ces paramètres vont à nouveau être optimisés pour limiter la concentration en cobalt (coût important du nitrate de cobalt) et l'agressivité du milieu (diminution de la température et de l'alcalinité de la solution) tout en stabilisant l'ion bicobaltite  $\text{HCoO}_2^-$  et en conservant une vitesse de dépôt suffisante.

### 2.1.2. Diagrammes potentiel-pH établis à partir des données actualisées

Les calculs précédents, même si ils donnent une bonne indication de l'évolution des domaines de prédominance en fonction des différents facteurs, sont basés sur l'approximation  $a_i=c_i$ . D'autre part, les espèces stables du cobalt, c'est-à-dire celles à considérer dans le diagramme potentiel-pH, sont actuellement très discutées dans la littérature comme nous l'avons vu dans le premier chapitre de ce manuscrit (*Généralités, Etude bibliographique p.57*). Les diagrammes calculés précédemment avec l'approximation  $a_i=c_i$  ont donc été comparés aux résultats obtenus par Chivot [4] (Figure 3-5).

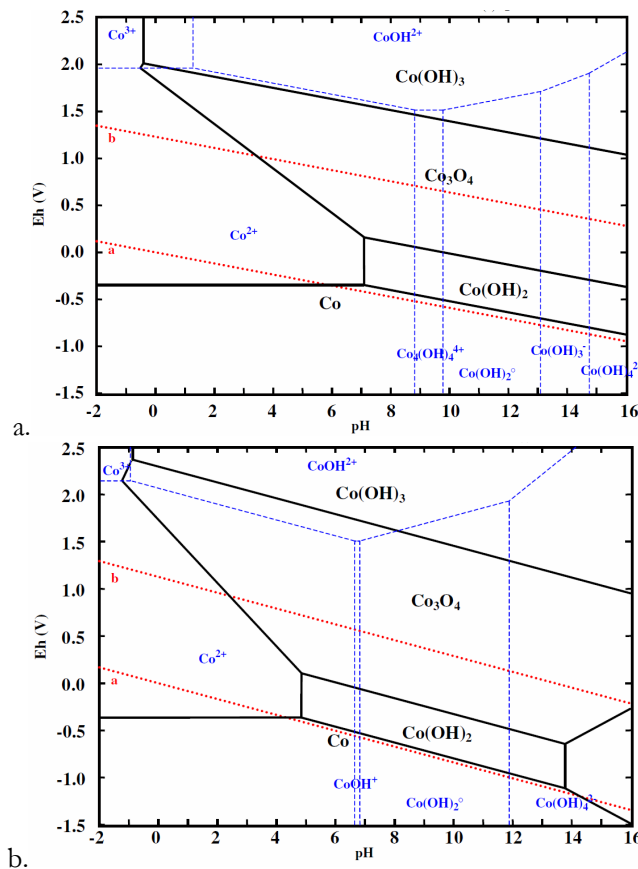


Figure 3-5 : Diagrammes potentiel-pH calculés par Chivot avec les données réactualisées de la littérature à  $10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$  (moles de Co par kg de solution) pour  $25^\circ\text{C}$  (a) et  $150^\circ\text{C}$  (b) [4].

L'équivalent de l'ion bicobaltite  $\text{HCoO}_2^-$  considéré dans le diagramme de Pourbaix est l'ion  $\text{Co}(\text{OH})_3^-$  qui correspond à une forme hydratée de l'ion bicobaltite. Pour les fortes valeurs de pH, un autre ion est considéré, le  $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$  qui correspond à une forme hydratée de l'ion  $\text{CoO}_2^{2-}$ . Ces deux ions présentent le même degré d'oxydation +III du cobalt que l'ion bicobaltite. Les calculs présentés par Chivot montrent, tout comme les calculs présentés précédemment, une augmentation du domaine de stabilité des ions aux fortes valeurs de pH lorsque la température augmente et que la concentration diminue. Cependant, une augmentation de la température limite la stabilité de  $\text{Co}(\text{OH})_3^-$  et favorise la formation de l'espèce  $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$ . Une augmentation de la concentration ne semble pas avoir d'influence sur la prédominance du  $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$  par rapport au  $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ .

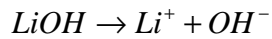
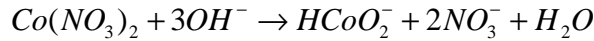
Les calculs présentés par Chivot montrent donc la même tendance à stabiliser les espèces ioniques avec une augmentation de la température et une diminution de la concentration. D'autre part, l'espèce  $\text{CoO}_2$ , considérée par Pourbaix mais étant définie comme une espèce instable, n'apparaît plus au profit de l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et de l'hydroxyde  $\text{Co}(\text{OH})_3$ . L'important domaine de stabilité du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  par cette méthode de calcul est donc à retenir.

Comme les calculs précédents, les études de Chivot sont elles aussi purement thermodynamiques et ne tiennent pas non plus compte de la pression, des cinétiques de réaction et des considérations de transport de matière dans le milieu lors de l'électrolyse de la solution.

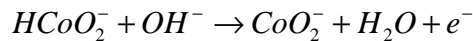
## 2.2. Mécanisme de formation du $\text{LiCoO}_2$

La formation du film de  $\text{LiCoO}_2$  par électrodépôt en conditions hydrothermales est basée sur un mécanisme d'oxydation/précipitation [5, 6]. Les réactions considérées ont lieu en milieu très alcalin. Les réactions de formation du  $\text{LiCoO}_2$  sont les suivantes :

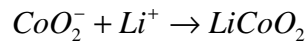
- Dissolution des précurseurs en solution très alcaline :



- Oxydation de l'espèce cobalt à la surface du substrat par le courant anodique imposé à la cellule :



- Co-précipitation de l'espèce cobalt et du lithium à la surface du substrat :



Les précurseurs  $\text{LiOH}$  et  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  sont dissous en milieu aqueux. La forte concentration d'hydroxyde de lithium rend le milieu très alcalin ce qui permet la stabilisation des espèces  $\text{HCoO}_2^-$  comme nous l'avons vu lors de l'étude des diagrammes potentiel-pH. Sous l'effet d'une source de courant (ou de potentiel) extérieure, le cobalt de degré d'oxydation +II est oxydé en cobalt +III en formant l'espèce  $\text{CoO}_2^-$ . Cette espèce n'a jamais été rapportée dans les études thermodynamiques du cobalt et est supposée très instable. Elle co-précipite donc très rapidement avec les ions lithium présents en forte concentration dans la solution pour former  $\text{LiCoO}_2$  (Figure 3-6).

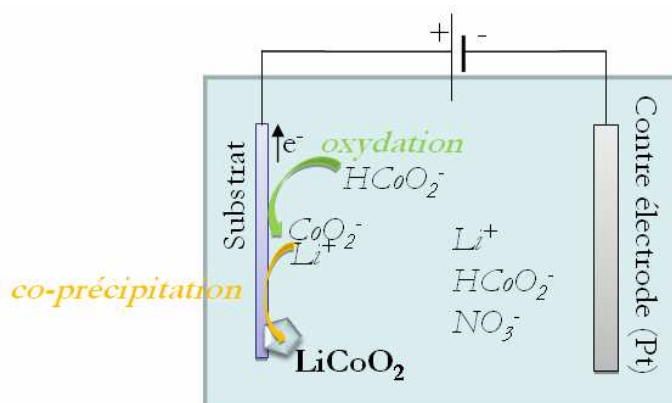


Figure 3-6 : Schéma de principe du mécanisme de formation de  $\text{LiCoO}_2$ .

### 2.3. Démonstration de l'intérêt des conditions hydrothermales

L'importance des conditions hydrothermales a été démontrée en effectuant deux dépôts : un premier à température ambiante et un second à  $80^\circ\text{C}$  sans enceinte autoclave. Le montage est présenté sur la Figure 3-7. Il consiste en une anode jouant le rôle de substrat (feuillard de titane) et une cathode jouant le rôle de contre-électrode (feuillard de platine) le tout baignant dans une solution électrolytique de  $4 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{LiOH}$  et  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . L'anode et la cathode sont reliées à un galvanostat potentiostat VoltaLab PST050. L'électrodépôt est effectué pendant 1h à une densité de courant constante de  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  (de substrat). L'apport de matière à la surface du substrat est assuré par une agitation magnétique.

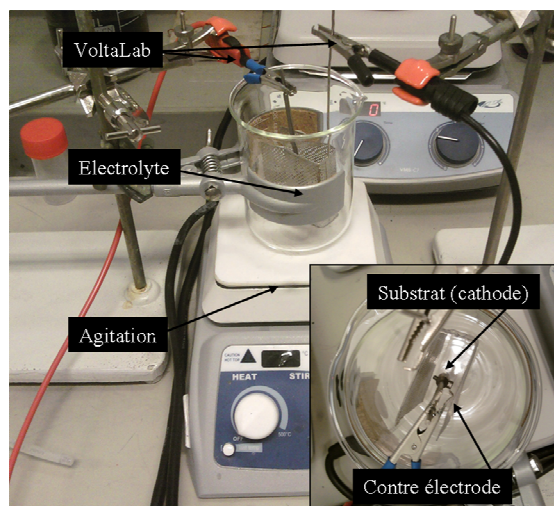


Figure 3-7 : Montage expérimental de l'électrodépôt hors conditions hydrothermales.

La diffraction des rayons X (Figure 3-8) montre l'obtention d'une phase amorphe à température ambiante. Un traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$  sous air permet de cristalliser le matériau en formant du  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Dans le cas du dépôt à  $80^\circ\text{C}$ , la diffraction des rayons X montre l'obtention d'un film très peu cristallisé avec des traces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Après traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$ , le matériau cristallise sous la forme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec quelques traces de  $\text{LiCoO}_2$ .

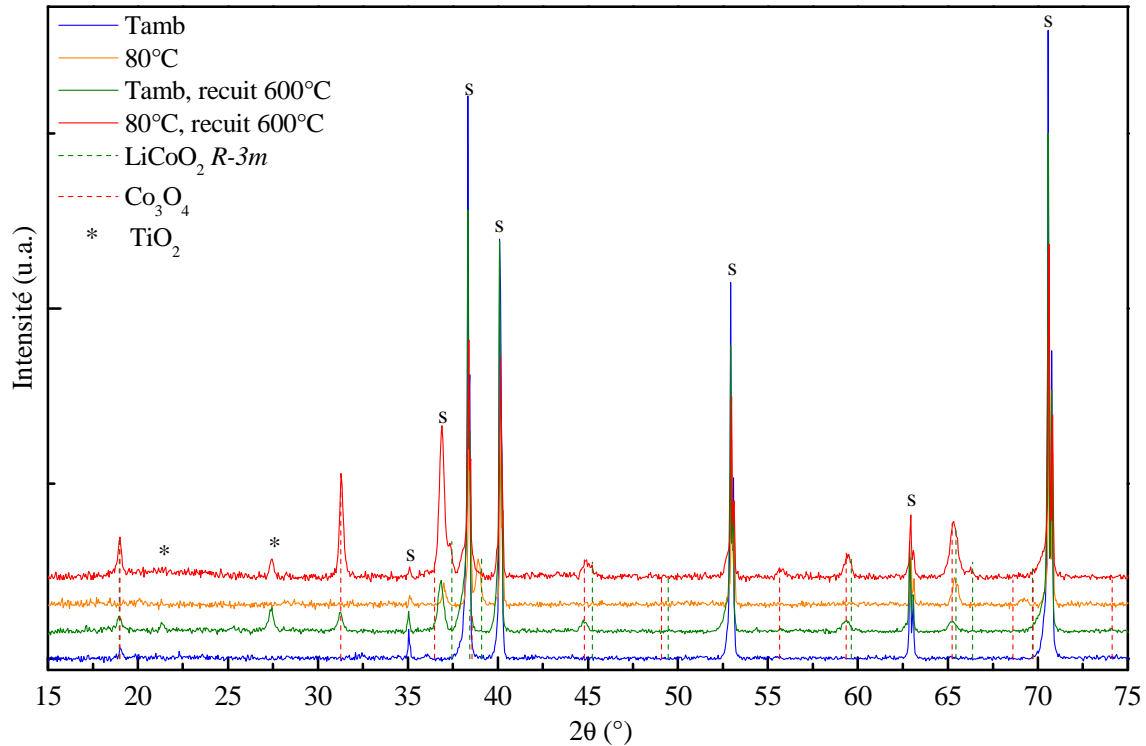


Figure 3-8 : Diffractogrammes des rayons X de films déposés à  $T_{\text{amb}}$  et à  $80^\circ\text{C}$  avec ou sans recuit (s désigne le substrat Ti).

Le dépôt obtenu à température ambiante sans recuit n'est pas homogène en surface et très peu couvrant comme le montre l'image MEB présentée sur la Figure 3-9. Les observations MEB montrent une morphologie plus cristallisée après recuit. Pour le matériau déposé à  $80^\circ\text{C}$ , elles mettent en avant une morphologie sous forme de feuillets avant le recuit qui se densifie lors du traitement thermique. D'autre part, le dépôt est homogène et couvrant en surface.

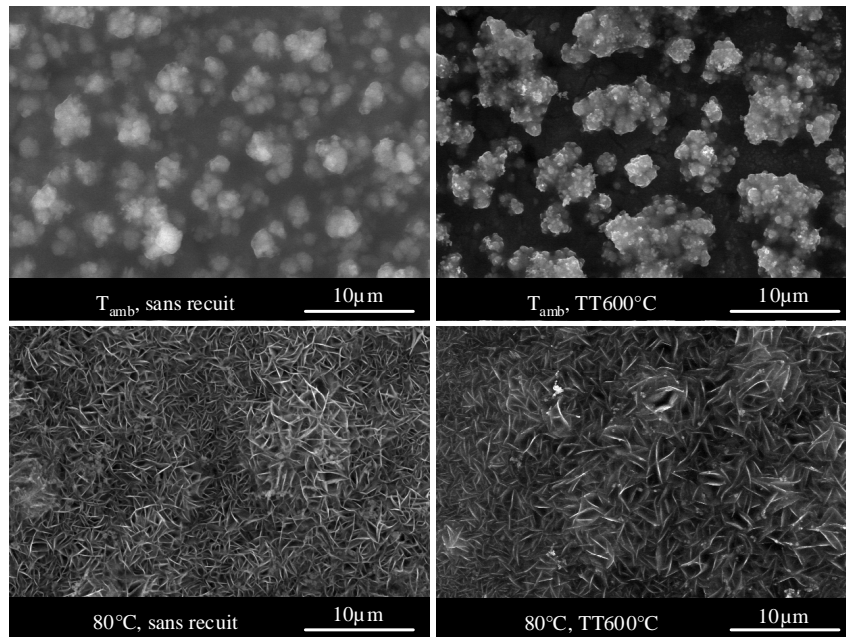


Figure 3-9 : Images MEB des dépôts obtenus à température ambiante et à  $80^\circ\text{C}$  avec ou sans recuit.

L'électrodépôt à pression atmosphérique jusqu'à  $80^\circ\text{C}$  ne permet donc pas de synthétiser le matériau  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  pur recherché, seules quelques traces étant visibles. À ces températures, la teneur en lithium dans les composés formés avant traitement thermique n'est visiblement que très partielle et ne permet pas d'obtenir le composé  $\text{LiCoO}_2$  pur recherché, même après recuit à  $600^\circ\text{C}$ , puisque seules quelques traces de  $\text{LiCoO}_2$  sont détectées.

L'évolution vers des conditions hydrothermales semble donc nécessaire pour synthétiser une phase rhomboédrique bien cristallisée de  $\text{LiCoO}_2$ .

### 3. Synthèse de films minces de $\text{LiCoO}_2$ par électrodépôt en conditions hydrothermales

#### 3.1. Description du montage

##### 3.1.1. Description du montage et de l'enceinte sous pression

Le montage de synthèse est décrit sur la Figure 3-10. Il est constitué de deux parties : le générateur électrique et l'enceinte sous pression.

Le générateur électrique est un galvanostat-potentiostat VoltaLab PST050 (Radiometer) relié à un ordinateur. Lors des expériences, il est utilisé comme galvanostat pour délivrer une densité de courant constante au cours du dépôt.

La partie enceinte autoclave est constituée de plusieurs éléments :

- une thermorégulation reliée à l'ordinateur, au four circulaire et à un thermocouple placé dans un doigt de gant plongeant dans l'électrolyte.
- un couvercle en acier inoxydable 316L comportant une arrivée d'argon, un manomètre, le doigt de gant du thermocouple et les traversées électriques.
- un bol en acier inoxydable 316L protégé du milieu très alcalin par l'utilisation d'un bol en téflon plus résistant chimiquement.
- un four circulaire qui entoure le bol de synthèse et qui permet la montée en température.

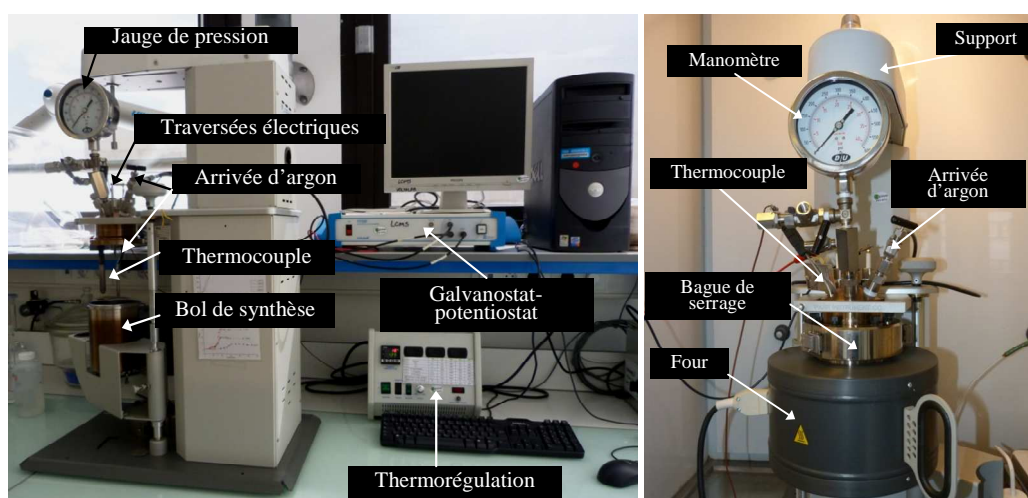


Figure 3-10 : Montage utilisé pour la synthèse par électrodépôt en conditions hydrothermales.

Les traversées électriques sont constituées d'une tige de cuivre isolée électriquement du reste du couvercle par une gaine céramique. Elle est reliée d'une part au galvanostat et d'autre part à la cellule de dépôt située à l'intérieur de l'enceinte. Compte tenu des conditions de synthèse très agressives (température, haute alcalinité), il n'a pas été possible d'utiliser une électrode de référence pour mesurer l'évolution du potentiel au cours du dépôt. D'autre part, comme nous le verrons plus tard dans ce chapitre, un dépôt a été observé sur les parties de l'enceinte plongeant dans la solution, rendant ainsi inexploitable le potentiel pouvant être mesuré à l'électrode de référence. Les dépôts ont donc été réalisés en montage deux électrodes avec l'anode (substrat) connectée à la partie "électrode de travail"

du galvanostat et la cathode (contre-électrode) aux parties "contre-électrode" et "électrode de référence".

Le bol acier a une capacité nominale de 1 L mais pour des raisons de sécurité il ne doit pas être rempli au maximum de sa capacité. Nous n'utiliserons donc que 400 mL de solution électrolytique laissant un ciel gazeux de 600 mL. Le couvercle et le bol en acier sont assemblés à l'aide d'une bague de serrage en acier inoxydable 316L comportant des joints en téflon. La bague est mise en place et ajustée par le serrage de six écrous qui viennent presser des joints en téflon pour assurer l'étanchéité de l'assemblage.

Le montage ne comporte aucune agitation mécanique extérieure. Le renouvellement de l'électrolyte au voisinage du substrat est principalement assuré par la convection naturelle (gradient de température) régnant dans l'enceinte.

### 3.1.2. Mise en place des PID de thermorégulation

La thermorégulation est assurée par une boucle de rétroaction contrôlée par un P.I.D. (Proportionnelle, Intégrale, Dérivée). Une puissance initiale est délivrée au four et la température induite par le chauffage est relevée par le thermocouple présent dans le doigt de gant et raccordé à la thermorégulation. La puissance délivrée au four est ensuite ajustée pour atteindre la valeur de température visée.

Les courbes de calibration pour la montée en température entre 100°C et 200°C sont présentées sur la Figure 3-11. Compte tenu de l'importante inertie thermique du montage (épaisseur importante d'acier inoxydable de l'enceinte, utilisation d'un doigt de gant au lieu d'un thermocouple plongeant, etc.), nous considérons que la température désirée est atteinte à  $\pm 3^\circ\text{C}$  de la température cible.

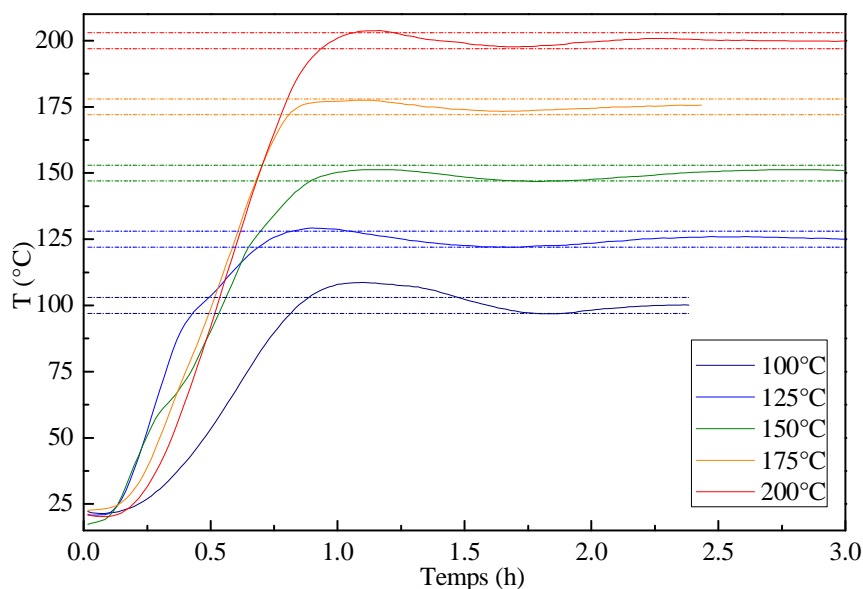


Figure 3-11 : Profils de montée en température dans l'enceinte autoclave.

Les températures et les pressions atteintes à l'équilibre sont données dans le Tableau 3-2. La rampe de montée en température varie de 1,0 à 3,8°C.mn<sup>-1</sup> selon la température visée. Il faut donc compter entre 45 min et 1 h pour atteindre la température de consigne et débiter l'électro-synthèse.



T (°C)	100°C	125°C	150°C	175°C	200°C
T <sub>équilibre</sub> (°C)	99°C	126°C	147°C	172°C	197°C
P (bar)	1	2.5	4.5	9	14.5
Montée en T° (°C.min <sup>-1</sup> )	1,0	3,8	2,7	3,2	2,9
V <sub>vap</sub> (mL)	0,3	0,8	1,4	2,6	4,3

Tableau 3-2 : Températures et pressions relevées à l'équilibre dans l'enceinte autoclave, vitesses de montée en température et volume théorique vaporisé à l'équilibre thermique.

Les pressions atteintes à l'équilibre thermique dans l'enceinte ont été rapportées sur la Figure 3-12 ainsi que l'évolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température, calculée à partir de la relation de Clapeyron (équation (3.9)). Les pressions expérimentales correspondent aux pressions de vapeur saturante calculées par la relation de Clapeyron et montrent que lorsque la température est stabilisée, le système est à l'équilibre thermodynamique. Il n'y a donc plus de changement de phase et plus d'ébullition dans l'enceinte.

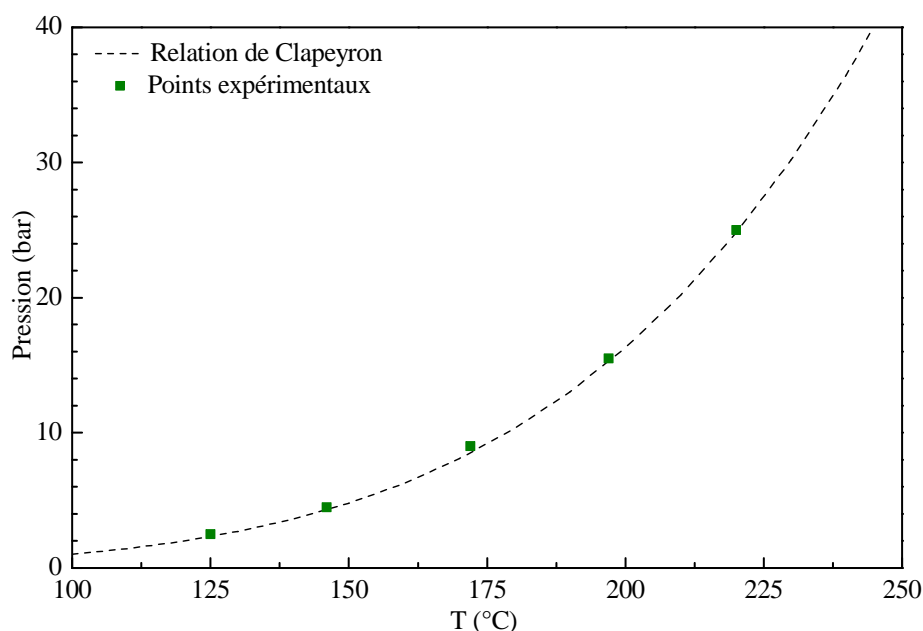


Figure 3-12 : Évolution de la pression à l'équilibre dans l'enceinte en fonction de la température.

Pour atteindre cet équilibre, une partie du liquide contenu dans l'enceinte s'est vaporisé. L'équation (3.11), déduite de la relation des gaz parfaits, permet de calculer le volume de solution vaporisé pour atteindre l'équilibre. Le système considéré est une enceinte autoclave de 1 L contenant initialement 400 mL de solution. Les volumes vaporisés en fonction des différentes températures sont rapportés dans le Tableau 3-2. Ils sont relativement faibles dans cette gamme de température (de 0,3 à 4,3 mL) et ne représentent que 0,1 à 1 % du volume de solution initial.

Compte tenu de la très faible variation de volume ayant lieu lors de la montée en température, il n'est pas aberrant de considérer les concentrations des différentes espèces en  $\text{mol.L}^{-1}$  quelle que soit la température considérée et non pas en  $\text{mol.kg}^{-1}$  comme le suggère Chivot [4] dans son étude du diagramme potentiel-pH.



## 3.2. Description de la cellule de dépôt

### 3.2.1. Intérêt de la mise au point d'une cellule de dépôt

Des essais préliminaires d'électrodépôt en conditions hydrothermales ont été réalisés dans l'enceinte autoclave en utilisant simplement une tige de titane comme support pour le substrat et une grille de platine comme contre-électrode. Ce montage présente l'inconvénient de déposer le matériau sur les deux faces du substrat et ne permet pas une grande reproductibilité des dépôts puisque les distances entre les électrodes ne sont pas fixes. D'autre part, une partie du support titane plongeant dans la solution est lui aussi recouvert par le dépôt, ce qui induit une grande incertitude sur la densité de courant effectivement utilisée pour le dépôt sur le substrat. Nous avons donc mis au point une cellule de dépôt adaptée à notre utilisation.

### 3.2.2. Description de la cellule conçue

La cellule doit être résistante aux conditions hydrothermales (pression et température) et au pH fortement alcalin de la solution. Elle est constituée d'un corps en acier inoxydable 316L pour conduire le courant et d'une gaine en thermoplastique PEEK® (PolyEtherEtherKetone). Ce matériau présente une résistance au fluage élevée même à d'importantes températures (au-delà de  $310^\circ\text{C}$  en pointe) et une grande résistance chimique. Des vues schématiques de la cellule en coupe et positionnée dans l'enceinte sont données sur la Figure 3-13.

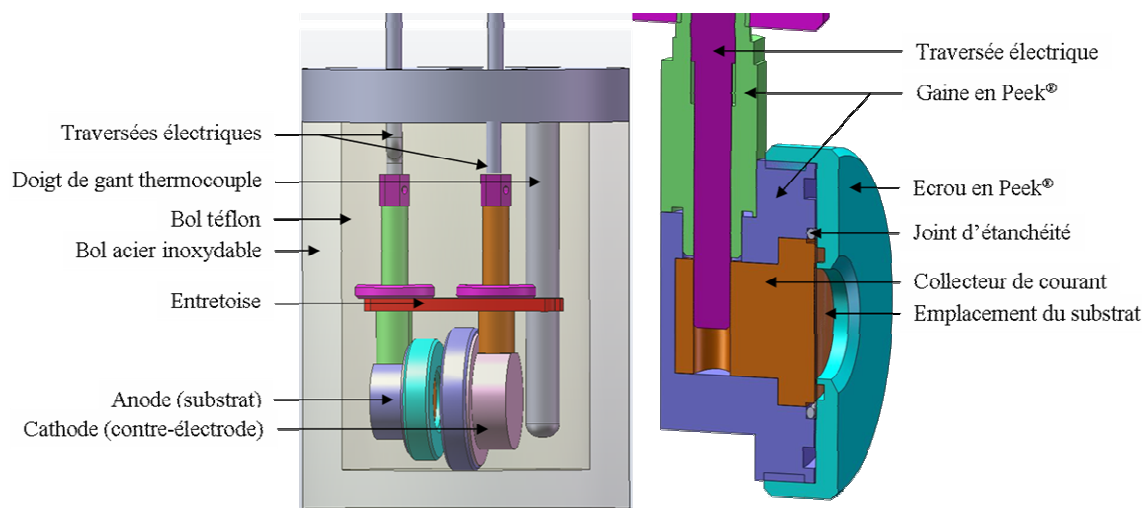


Figure 3-13 : Vues schématiques de la cellule de dépôt conçue : mise en place dans l'enceinte autoclave (à gauche), vue en coupe d'une demi-cellule (à droite).

La cellule est composée d'une partie anode et d'une partie cathode espacées par une entretoise en PEEK®. Les deux parties anode et cathode sont composées des mêmes éléments avec cependant une taille de surface active plus grande pour la cathode (contre-électrode) que pour l'anode (substrat). Le substrat est positionné sur le collecteur de courant et maintenu par le serrage de l'écrou en PEEK®. L'étanchéité est assurée par un joint qui évite que la solution n'atteigne le collecteur de courant. La surface déposée est ainsi

délimitée par l'ouverture de l'écrou de serrage ( $1,7 \text{ cm}^2$ ). La surface de substrat considérée dans la suite de ce chapitre sera donc de  $1,7 \text{ cm}^2$ .

Grâce à cette cellule, les paramètres géométriques comme l'espacement entre les électrodes vont pouvoir être pris en compte.

### 3.3. Réalisation des films minces

#### 3.3.1. Choix du substrat

La contre-électrode utilisée est un feuillard de platine. Le platine a été choisi car c'est un métal noble très stable qui ne se corrode pas dans ces conditions.

Deux types de substrats ont été testés pour le dépôt de films minces :

- un feuillard de titane de  $25 \mu\text{m}$  d'épaisseur : il présente l'avantage d'être très stable chimiquement et thermiquement si ce n'est la formation d'une légère couche d'oxyde en surface. Il permet aussi une très bonne conduction électrique. Cependant, la surface est assez irrégulière ce qui risque de créer des points de croissance préférentielle lors de l'électrodépôt qui vont engendrer une surface de dépôt inhomogène. D'autre part, compte tenu de la dureté et de la flexibilité de ce substrat, aucune mesure d'épaisseur n'a pu être réalisée pour les films déposés sur feuillard Ti.

- un wafer de silicium : l'empilement choisi est celui optimisé pour le dépôt sol-gel à savoir  $\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{Ti}(20 \text{ nm})/\text{Pt}(270 \text{ nm})$ . Ce substrat présente une surface très homogène qui permet de ne pas créer de points de croissance préférentielle. Cependant, le silicium est très sensible aux solutions alcalines, il faudra donc protéger toutes les parties en silicium de la solution électrolytique.

Le substrat wafer étant plus sensible à la solution électrolytique, les paramètres de dépôt seront tout d'abord optimisés en utilisant un feuillard de titane puis le procédé sera ensuite transféré au dépôt sur wafer  $\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{Ti}/\text{Pt}$ .

#### 3.3.2. Description des conditions initiales

La solution électrolytique est préparée à température ambiante. L'eau est tout d'abord désoxygénée par un bullage d'argon durant 30 min puis les précurseurs sont dissous sous agitation magnétique. Les conditions de dépôt initiales sont données dans le Tableau 3-3. La température est fixée arbitrairement à  $175^\circ\text{C}$ , induisant une pression de 9 bars, durant 1 h. L'hydroxyde de lithium  $\text{LiOH}$  est en large excès pour avoir une solution très alcaline et stabiliser les espèces solubles  $\text{HCoO}_2^-$  comme montré dans les calculs des diagrammes potentiel-pH. La concentration en nitrate de cobalt est fixée à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  pour éviter que l'apport de cobalt en surface de l'échantillon ne soit un facteur limitant tout en favorisant la stabilité des espèces solubles. L'espacement est arbitrairement fixé à 12 mm pour favoriser la convection (transport de matière) entre les deux électrodes. La densité de courant, donnée en  $\text{mA par cm}^2$  de substrat, utilisée ici est de  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

$T^\circ\text{C}$	Temps	$[\text{LiOH}]$	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$	Espacement	Densité de courant
$175^\circ\text{C}$	1 h	$4 \text{ mol.L}^{-1}$	$0,5 \text{ mol.L}^{-1}$	12 mm	$1 \text{ mA.cm}^{-2}$

Tableau 3-3 : Conditions de dépôt initiales.

Après une heure de dépôt, l'échantillon est rincé à l'eau déionisée et un film d'environ  $4\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur est déposé sur le substrat. La diffraction des rayons X montre l'obtention de  $\text{LiCoO}_2$  avec un fort taux d'impuretés  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . De faibles traces de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  provenant de la solution électrolytique sont aussi détectées. Ces résidus montrent que le procédé de rinçage doit lui aussi être optimisé.

Les images MEB de la surface du dépôt sont présentées sur la Figure 3-14. Elles montrent une surface assez inhomogène avec des amas de dépôt par endroits et de gros cristaux parsemés sur la surface de l'échantillon. La micro-spectroscopie Raman a permis de cibler l'analyse sur ces cristaux dont la taille varie de  $2$  à  $50\text{ }\mu\text{m}$ . Le spectre est présenté sur la Figure 3-15.

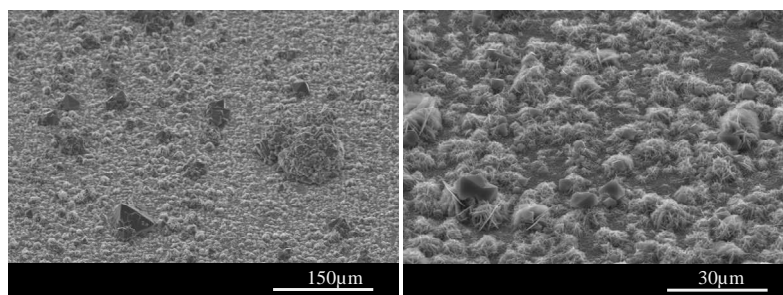


Figure 3-14 : Images MEB de la surface d'un dépôt obtenu dans les conditions initiales.

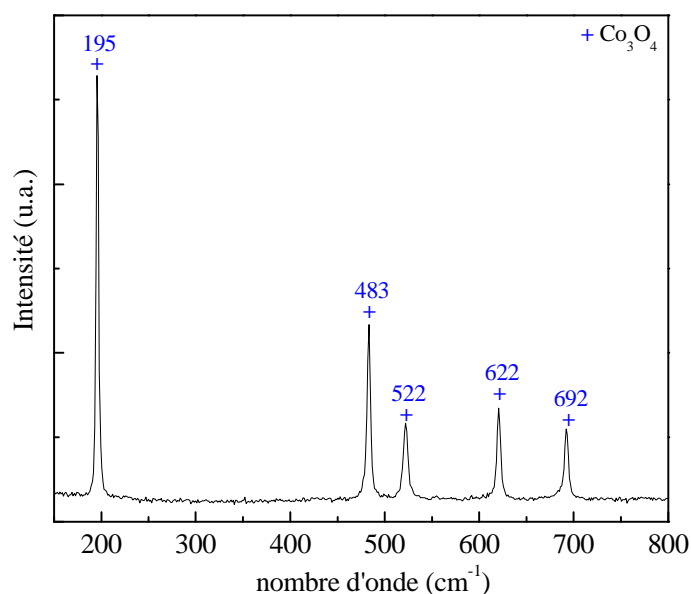


Figure 3-15 : Spectre Raman d'un cristal observé en surface.

Le spectre Raman obtenu présente les cinq modes de vibration caractéristiques de l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à  $195$ ,  $483$ ,  $522$ ,  $622$  et  $692\text{ cm}^{-1}$ . Les pics sont très fins et bien définis ce qui traduit une très bonne cristallisation du  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La population de ces cristaux en surface des échantillons sera donc un bon indicateur pour estimer la présence d'impuretés dans le matériau. Une image MEB en coupe d'un dépôt obtenu à  $200^\circ\text{C}$  dans les mêmes conditions est présentée sur la Figure 3-16. La population de cristaux de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est très importante et il est clairement visible que les cristaux ne se forment pas au début du dépôt mais vers la fin de la synthèse.

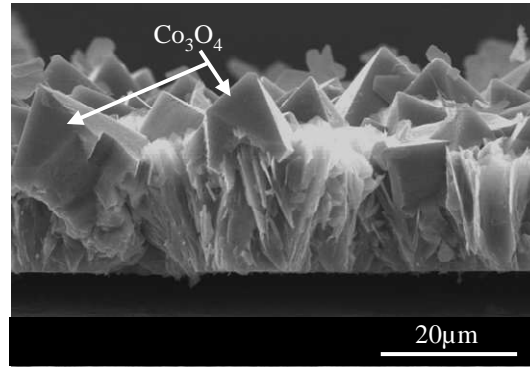
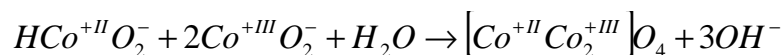


Figure 3-16 : Image MEB en coupe d'un dépôt obtenu dans les conditions initiales à 200°C.

Un essai de dépôt purement hydrothermal, sans passage de courant, a confirmé qu'il n'existait pas de formation chimique du  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La présence de cette phase est donc due à l'application du courant entre les deux électrodes. Deux hypothèses ont été envisagées pour expliquer ce phénomène. La première est que le matériau  $\text{LiCoO}_2$  est un moins bon conducteur électronique que le substrat métallique et qu'il présente une morphologie et une densité qui peuvent faire apparaître une différence de potentiel (chute ohmique) entre la surface du substrat et la surface du dépôt d'autant plus importante que l'épaisseur du film augmente. Le potentiel de surface, à densité de courant égale, serait donc plus important et d'après les diagrammes potentiel-pH calculés précédemment, la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  deviendrait alors la plus stable. La deuxième hypothèse est que l'oxyde de cobalt se forme lors du refroidissement du système. En effet, le degré d'oxydation du cobalt dans la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est mixte (+II et +III). Lorsque le courant vient d'être stoppé, il y a donc en surface du substrat des espèces  $\text{Co}^{+III}\text{O}_2^-$  très instables qui viennent d'être formées, en contact avec des espèces  $\text{HCo}^{+II}\text{O}_2^-$  qui ne s'oxydent plus et qui sont solubles puisque la température reste encore élevée. Nous pouvons donc penser que le  $\text{CoO}_2^-$  réagit très rapidement après sa formation avec l'ion bicobaltite par la réaction suivante :



Les différents paramètres de dépôt vont donc être optimisés à partir de ces conditions initiales et au vu des différentes observations faites sur ces premiers échantillons.

### 3.3.3. Étude des paramètres de dépôt

#### 3.3.3.1. Influence du procédé de rinçage du dépôt

Différents procédés de rinçage après dépôt du film mince synthétisé dans les conditions initiales (175°C, 1h, 4 mol.L<sup>-1</sup> LiOH, 0,5mol.L<sup>-1</sup>  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 12mm, 1 mA.cm<sup>-2</sup>) ont été évalués : le rinçage à l'eau déionisée (eau DI), le rinçage à l'éthanol (EtOH), un bain à l'éthanol 5 min sous ultrasons (US EtOH) et un bain à l'acétone 5 min sous ultrasons (US Acétone). Le but du rinçage est d'éliminer l'impureté présente sur le diffractogramme des rayons X du dépôt brut à 37,88° qui correspond à la réflexion (011) du  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , probablement formé au cours du refroidissement lors de la re-précipitation des ions  $\text{HCoO}_2^-$  en hydroxyde. Les diffractogrammes des rayons X des échantillons ayant subi les

différents procédés de rinçage sont donnés sur la Figure 3-17. La raie du  $\text{Co(OH)}_2$  apparaît distinctement lors d'un simple rinçage à l'eau déionisée. Un rinçage à l'éthanol permet de diminuer nettement l'intensité du pic de  $\text{Co(OH)}_2$  et donc la quantité de résidus présents dans le film. Avec un rinçage 5 min sous ultrasons, le  $\text{Co(OH)}_2$  disparaît totalement et l'impureté n'est plus présente dans le matériau.

Ainsi, dans la suite de cette étude, tous les films seront rincés à l'éthanol 5 min sous ultrasons après le dépôt.

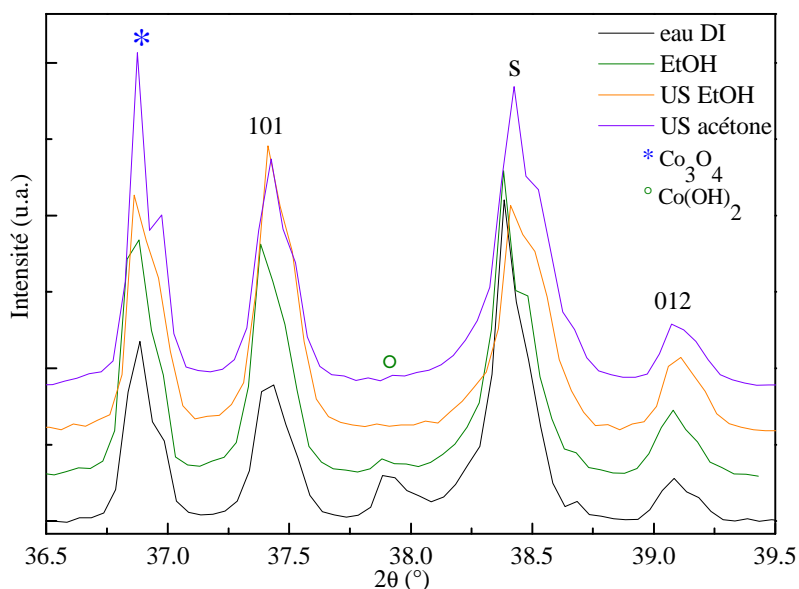


Figure 3-17 : Diffractogrammes des rayons X d'échantillons avec différents procédés de rinçage (s désigne le substrat Ti, les réflexions indiquées correspondent à  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$ ).

### 3.3.3.2. Influence de l'état de surface du substrat

L'influence de l'homogénéité de surface sur le film obtenu a été évaluée dans les conditions initiales ( $175^\circ\text{C}$ , 1h,  $4 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{LiOH}$ ,  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{Co(NO}_3)_2$ , 12mm,  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) en utilisant des substrats de titane de 1 mm d'épaisseur. Les dépôts ont été réalisés sur un substrat brut, un substrat ayant subi un polissage manuel avec du papier abrasif à grain fin et un substrat ayant subi un polissage industriel avec une finition miroir.

Dans la cellule de dépôt, la reprise de courant se fait en face arrière du substrat. La différence d'épaisseur entre le substrat brut et les substrats polis pourrait donc avoir une influence sur la résistance électrique du substrat. Cependant, la différence d'épaisseur est de  $50 \mu\text{m}$ , ce qui induit une différence de résistance de  $22,5 \mu\Omega$  (soit une différence de potentiel de 38 nV) qui n'est donc pas suffisamment importante pour entraîner des changements de phase lors de la synthèse des films minces. Les différences observées sont donc essentiellement attribuées à l'état de surface du substrat. Les images MEB de surface des films minces sont présentées sur la Figure 3-18. Pour le substrat brut, une forte population de cristaux de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est observée et la surface est très inhomogène. Le dépôt sur substrat poli manuellement permet de diminuer la quantité de cristaux présents en surface ainsi que leur taille. Avec un substrat poli miroir, les cristaux de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont beaucoup plus éparpillés et de plus petite taille.

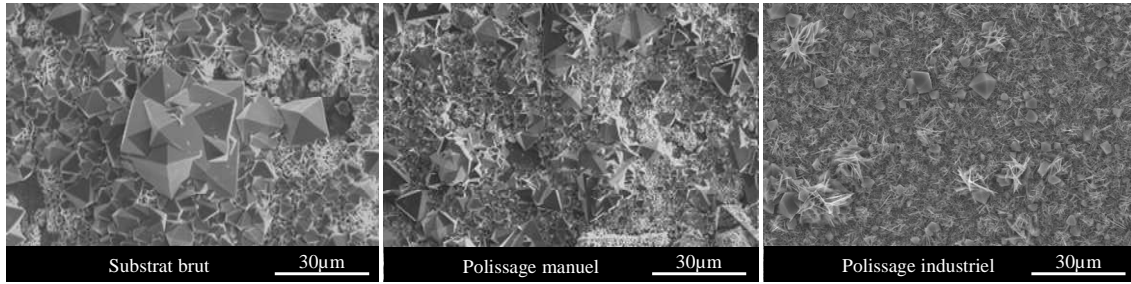


Figure 3-18 : Images MEB des échantillons présentant différentes préparations de surface.

Ces résultats sont en accord avec les diffractogrammes des rayons X des films présentés sur la Figure 3-19. La proportion de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  par rapport au  $\text{LiCoO}_2$  a tendance à s'inverser lorsque la surface du substrat est plus régulière.

Le substrat brut présente, à l'œil nu, d'importantes irrégularités comme des lignes de laminage qui créent une inhomogénéité de répartition du potentiel en extrême surface lors de l'électrodépôt. Il est alors possible que les irrégularités de surface du substrat n'engendrent pas directement la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mais indirectement en générant des irrégularités sur les films de  $\text{LiCoO}_2$  qui vont favoriser la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Ces résultats laissent à penser que les impuretés de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  seront beaucoup moins présentes sur un substrat ayant une surface très homogène de type wafer de silicium.

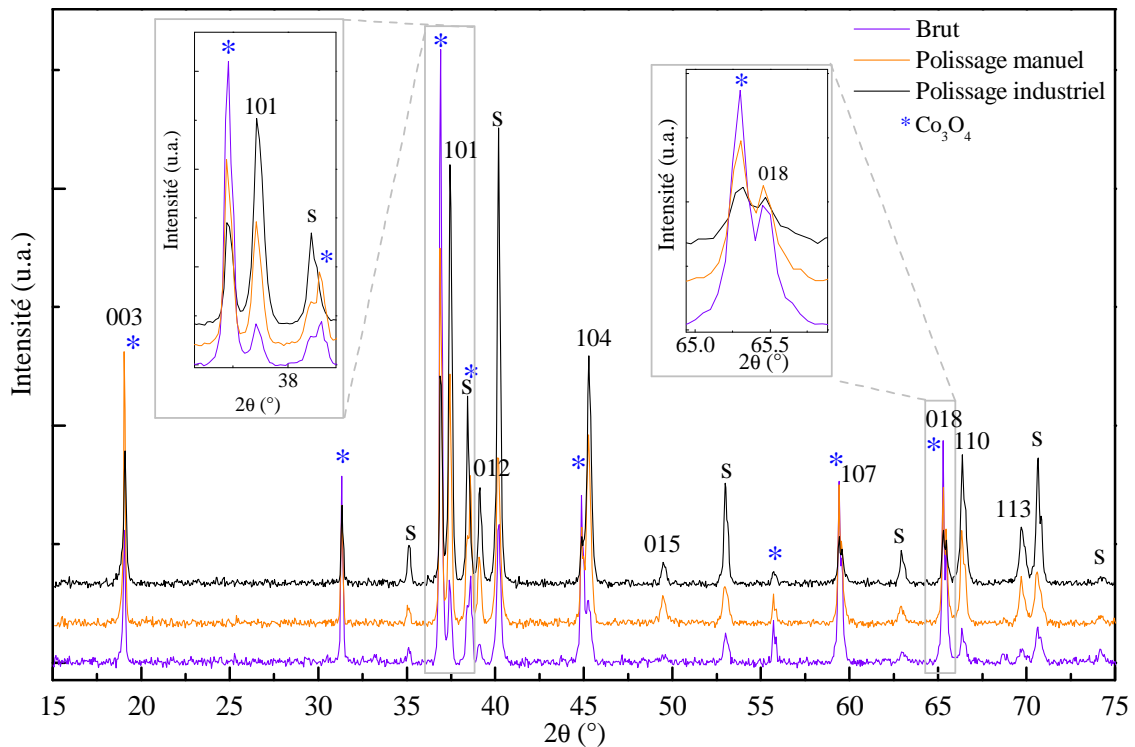


Figure 3-19 : Diffractogrammes des rayons X des films minces déposés sur des substrats avec différentes préparations de surface (s désigne le substrat Ti, les réflexions indiquées correspondent à  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$ ).

## 3.3.3.3. Influence du temps de dépôt

Des films minces ont été réalisés dans les mêmes conditions initiales ( $175^\circ\text{C}$ ,  $4 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{LiOH}$ ,  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $12 \text{ mm}$ ,  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) mais avec différents temps de dépôt entre 15 min et 60 min. Les diffractogrammes des rayons X obtenus sont présentés sur la Figure 3-20. Ils montrent l'obtention de  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  quelque soit le temps de dépôt. Lorsque le temps de dépôt augmente entre 15 et 45 min, les raies du substrat Ti s'atténuent traduisant une augmentation de l'épaisseur déposée. D'autre part, les raies caractéristiques du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont de plus en plus intenses avec le temps de dépôt traduisant un taux d'impuretés plus important. Seul le dépôt à 60 min ne suit pas cette tendance et semble aberrant par rapport aux autres points.

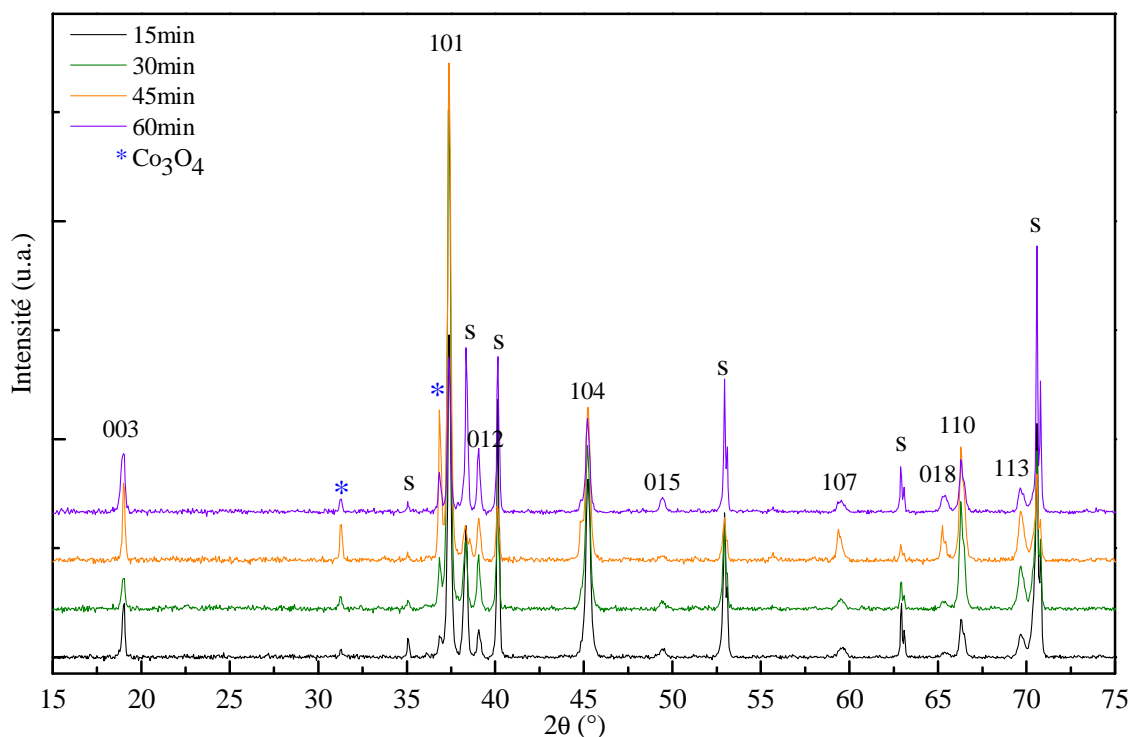


Figure 3-20 : Diffractogrammes des rayons X de films minces synthétisés avec différents temps de dépôt (s désigne le substrat Ti, les réflexions indiquées correspondent à  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$ ).

L'augmentation du taux de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est clairement visible sur les images MEB de surface présentées sur la Figure 3-21 avec un taux de cristaux plus important lorsque le temps de dépôt augmente. La quantité totale d'espèces en solution augmente avec le temps de dépôt. Dès lors que le courant est coupé et que la température n'a pas encore baissé, une proportion de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  d'autant plus importante que le temps d'application du courant est long se dépose alors en surface du film de  $\text{LiCoO}_2$ . D'autre part, sur les images MEB il apparaît que le dépôt est plus homogène lorsque les temps de synthèse sont courts. En effet, outre les cristaux de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , à une heure de dépôt des îlots de  $\text{LiCoO}_2$  apparaissent en surface traduisant la croissance préférentielle du film en certains endroits. Plus les temps de synthèse sont longs et plus ce phénomène d'inhomogénéité est accentué.



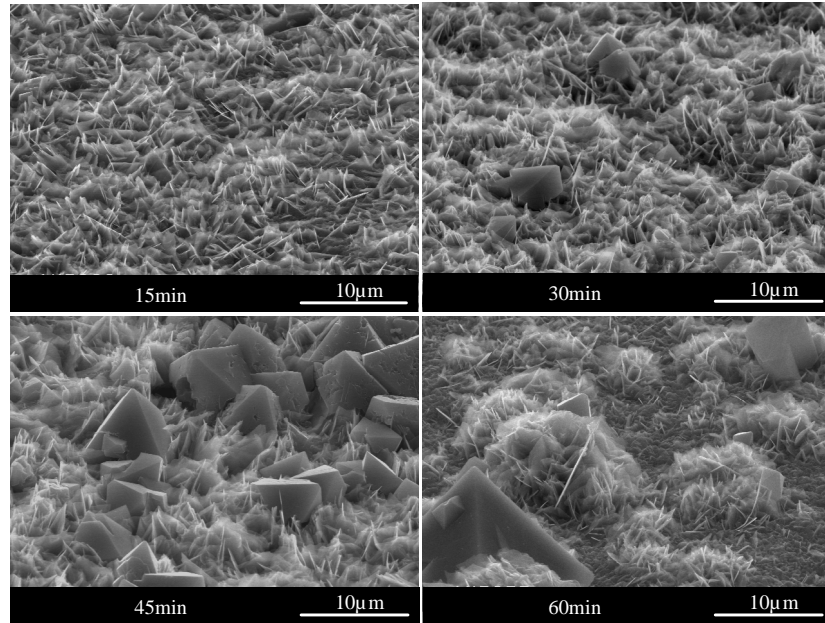


Figure 3-21 : Images MEB de surface de films minces réalisés à différents temps de dépôt.

L'équation de Faraday (1.5) donne, dans le cas de la formation de  $\text{LiCoO}_2$  ou de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et donc d'un échange respectivement à un (3.12) ou deux électrons (3.13), les équations suivantes :

$$m_{\text{LiCoO}_2}(\text{mg}) = 6.2069 \times t(\text{h}) \quad (3.12)$$

$$m_{\text{Co}_3\text{O}_4}(\text{mg}) = 7.6357 \times t(\text{h}) \quad (3.13)$$

L'évolution de la masse de matériau déposée expérimentalement et des masses théoriques pour un film 100 %  $\text{LiCoO}_2$  et 100 %  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont rapportées sur la Figure 3-22.

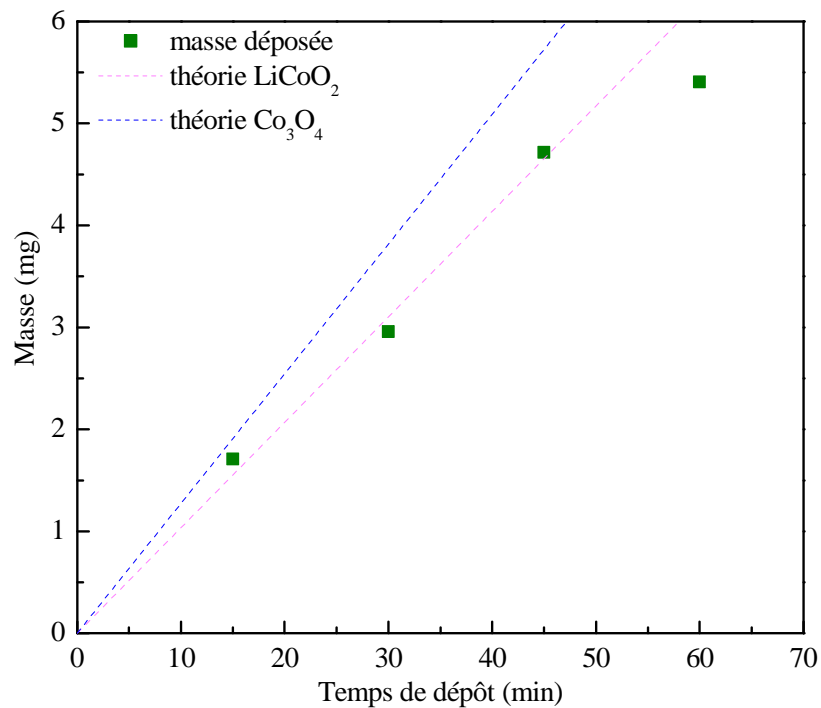


Figure 3-22 : Évolution de la masse de matériau déposée en fonction du temps de dépôt.



En dehors du point à 60 min considéré comme aberrant, l'évolution de la masse de matériau déposée expérimentalement est proche de la courbe théorique d'un matériau 100%  $\text{LiCoO}_2$ . Cependant, la diffraction des rayons X a révélé que les films contenaient des proportions plus ou moins importantes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ce qui met en évidence un écart à la théorie. Cet écart ne peut s'expliquer par la présence d'impuretés de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puisque la tendance serait d'augmenter la masse de matériau déposée. Il peut en revanche être dû à la non précipitation sur le substrat d'une partie des espèces oxydées. En effet, des traces de  $\text{LiCoO}_2$  ont été retrouvées dans l'enceinte de dépôt sur les parties en contact avec l'électrolyte (doigt de gant, bol téflon, etc.) ce qui valide l'hypothèse de la précipitation d'une partie des espèces oxydées loin du substrat qui explique donc l'écart à la théorie trouvé ici.

#### 3.3.3.4. Influence de la densité de courant

Différentes densités de courant entre 0,1 et 10  $\text{mA.cm}^{-2}$  ont été utilisées dans les conditions initiales (175°C, 1h, 4  $\text{mol.L}^{-1}$   $\text{LiOH}$ , 0,5 $\text{mol.L}^{-1}$   $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 12mm). Les images MEB de surface des films minces obtenus sont présentées sur la Figure 3-23. Pour de faibles densités de courant ( $< 1 \text{ mA.cm}^{-2}$ ), la surface est assez homogène avec très peu de cristaux de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pour les très faibles densités de courant ( $\leq 0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ ). À partir de 1  $\text{mA.cm}^{-2}$ , la surface des films minces devient très inhomogène avec la formation de cloques. La Figure 3-24 montre un agrandissement de l'intérieur de ces cloques. Elles ne correspondent pas à un décollement de la matière lors du dépôt puisqu'elles ne sont pas vides. Elles résultent de la croissance préférentielle de cristaux de  $\text{LiCoO}_2$  en certains points de la surface. Certains germes croissent de façon importante en cet endroit et se gênent dans leur développement pour former cette structure particulière.

Lorsque la densité de courant augmente, la cinétique globale de réaction est accélérée ce qui va favoriser une croissance préférentielle sur les excroissances déjà existantes. De plus, une surface très rugueuse comporte de nombreuses irrégularités qui génèrent d'emblée une répartition inhomogène de la densité de courant en surface et qui favorise donc certains points de croissance plutôt que d'autres.

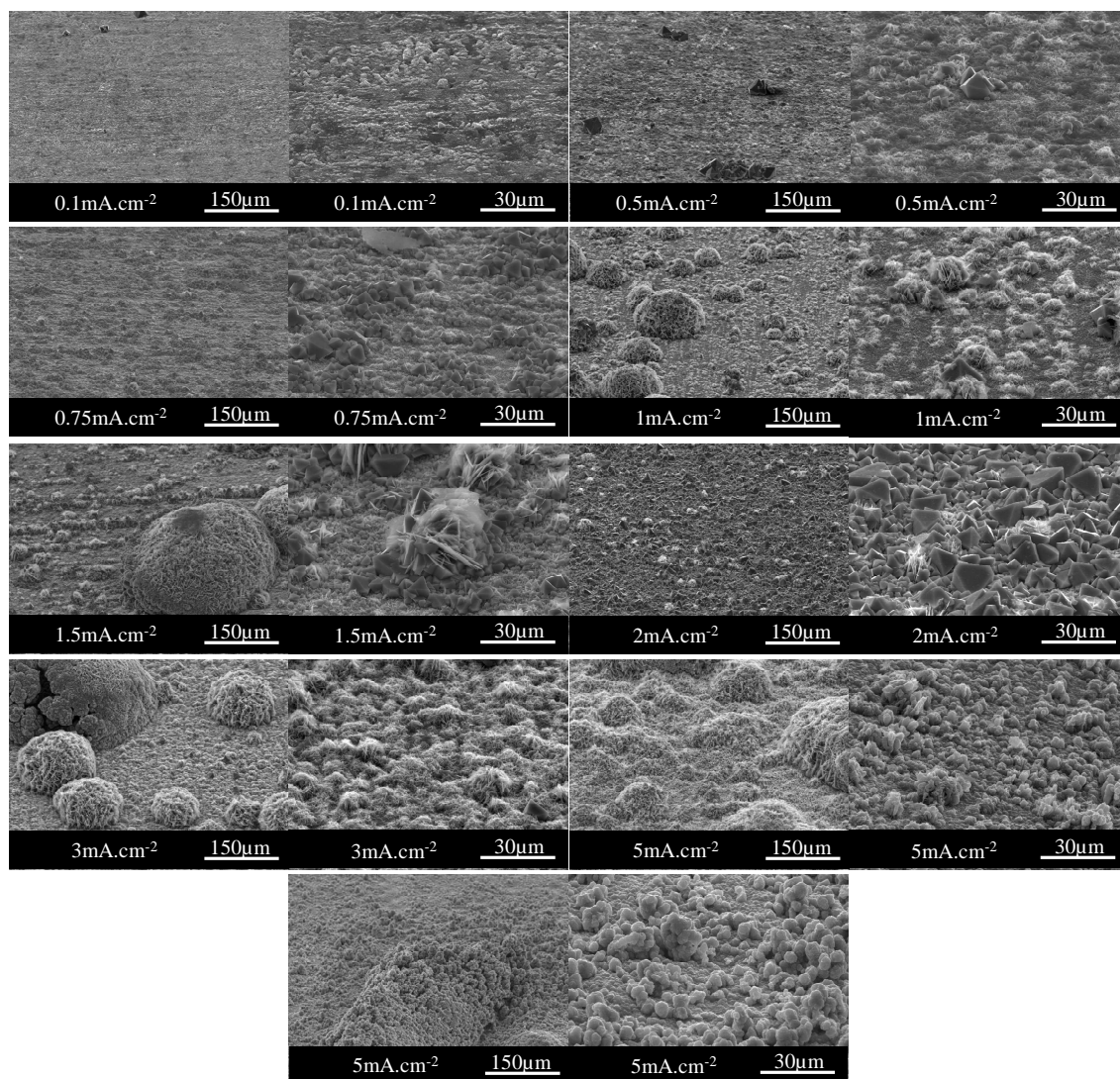


Figure 3-23 : Images MEB de surface de films minces synthétisés à différentes densités de courant.

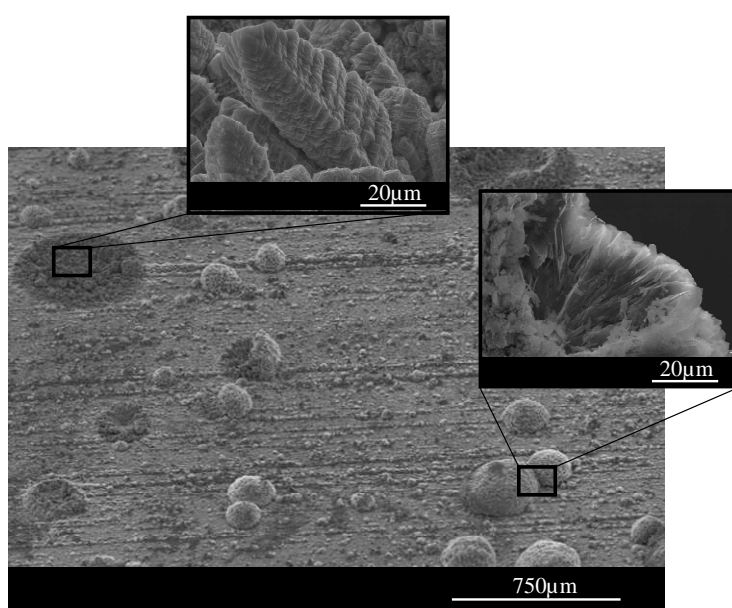


Figure 3-24 : Images MEB d'une cloque de  $\text{LiCoO}_2$  formée à la surface d'un film mince.

Les diffractogrammes des rayons X des films obtenus sont présentés sur la Figure 3-25. Ils confirment la faible présence d'impuretés de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  jusqu'à  $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Au delà, la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est très aléatoire et laisse penser qu'elle dépend plus de l'état de surface du film et/ou de la répartition du courant que de la densité de courant elle-même.

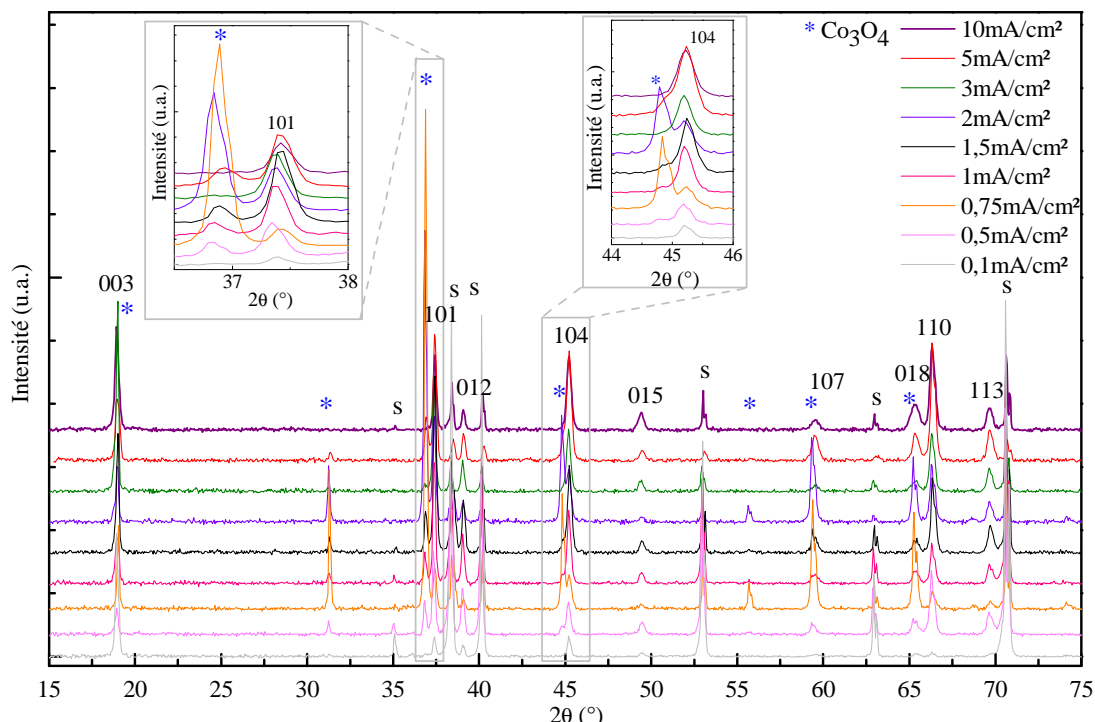


Figure 3-25 : Diffractogrammes des rayons X de films minces réalisés à différentes densités de courant (s désigne le substrat Ti, les réflexions indiquées correspondent à  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$ ).

Les intensités relatives des réflexions de la phase  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  des films synthétisés à différentes densités de courant sont données dans le Tableau 3-4. Elles témoignent d'orientations préférentielles de croissance des cristallites en fonction des conditions de dépôt. Les réflexions (003) à  $18,959^\circ$  du  $\text{LiCoO}_2$  et (111) à  $19,001^\circ$  du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  étant très proches, nous n'avons pas pu les dissocier. Les valeurs données dans le tableau sont donc la somme des aires de ces deux pics.

j ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	003	101	104	110
0.1	100%	11%	14%	3%
0.5	28%	84%	33%	100%
0.75	100%	54%	20%	40%
1	53%	100%	52%	61%
1.5	63%	100%	57%	58%
2	50%	100%	17%	89%
3	100%	66%	48%	54%
5	51%	67%	100%	94%
10	100%	54%	81%	96%
JCPDS [7]	87%	48%	100%	30%

Tableau 3-4 : Intensités relatives des réflexions de la phase  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  en fonction de la densité de courant appliquée lors du dépôt.

Les échantillons ne contenant pas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (0,1, 3 et 10  $\text{mA.cm}^{-2}$ ) présentent une orientation préférentielle dans le plan (003). À faible densité de courant (0,1  $\text{mA.cm}^{-2}$ ), cette orientation est largement majoritaire et lorsque le courant augmente, les orientations (101), (104) et (110) deviennent de plus en plus importantes. À 10  $\text{mA.cm}^{-2}$ , l'orientation préférentielle est de type (110). Ces trois échantillons sans impuretés tendent donc à montrer une orientation préférentielle (003) à faible densité de courant et une orientation de plus en plus aléatoire lorsque la densité de courant augmente. Cette orientation préférentielle en (003) se rapproche des résultats de Tao [8] sur un substrat Co. Cependant, il trouvait des orientations différentes selon le type de substrat utilisé (Ni, orientation (101) ou Co, orientation (003)) mais n'a pas corrélé l'orientation préférentielle avec la densité de courant imposée à la cellule.

Les films minces contenant du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ont des orientations préférentielles très aléatoires, avec cependant une majorité d'orientation préférentielle dans le plan (101). Compte tenu de la forte teneur en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans le film mince synthétisé à 0,75  $\text{mA.cm}^{-2}$ , la forte proportion de l'orientation (003) est uniquement due à la contribution du pic (111) du  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

L'évolution de la masse de matériau déposée en fonction de la densité de courant ainsi que les masses théoriques pour 100 % de  $\text{LiCoO}_2$  et 100 % de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont représentées sur la Figure 3-26. Le rendement  $\eta$ , correspondant à la masse de matériau réellement déposée par rapport à la masse de  $\text{LiCoO}_2$  attendue, est aussi rapporté sur cette figure. Le film mince synthétisé à 10  $\text{mA.cm}^{-2}$  présente d'importantes excroissances qui se délaminent, la masse pesée ne représente donc pas la quantité de matériau réellement déposée et ce point n'a donc pas été pris en considération.

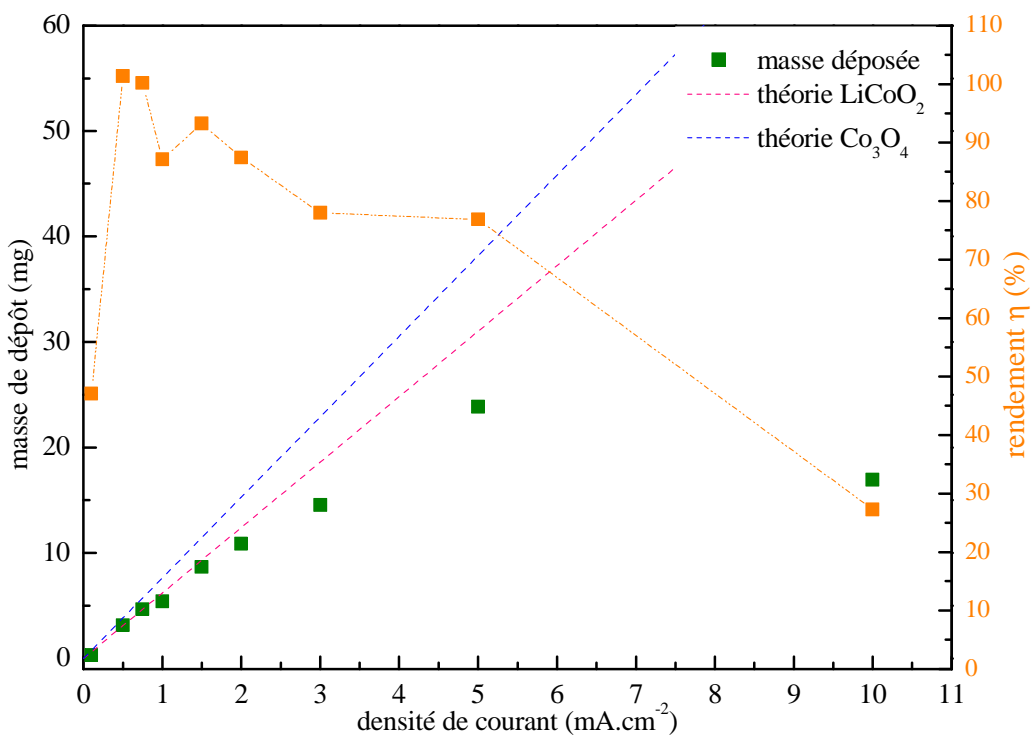


Figure 3-26 : Évolution de la masse de matériau déposée en fonction de la densité de courant.

Aux faibles densités de courant, la masse déposée est proche de celle attendue et l'écart à la théorie augmente lorsque le courant imposé augmente. Une fois de plus, ceci ne peut s'expliquer par la présence d'impuretés de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . D'autre part, le rendement de réaction tend à diminuer lorsque la densité de courant augmente. Ces observations semblent donc converger vers l'hypothèse d'une précipitation loin du substrat d'espèces oxydées. Ceci pourrait s'expliquer par des limitations cinétiques liées aux étapes de nucléation/croissance de cristaux sur le substrat. En effet, lorsque la densité de courant augmente, de plus en plus d'espèces oxydées se trouvent en surface du substrat et la cinétique de cristallisation sur le substrat n'est peut être pas assez rapide pour permettre leur précipitation ce qui va favoriser leur diffusion et des réactions de précipitation plus loin du substrat, sur les parties plongeantes de l'enceinte par exemple (doigt de gant, bol teflon, etc.). Selon le potentiel, une décomposition de l'eau peut aussi avoir lieu ainsi que des réactions d'oxydo-réduction impliquant les contre-ions ( $\text{NO}_3^-$ ).

Une partie de cette perte de rendement peut aussi être attribuée à une perte de matériau lors du rinçage due à la formation de plus en plus importante de cloques de  $\text{LiCoO}_2$ , la perte de masse peut donc s'effectuer au niveau de la surface de ces excroissances.

#### 3.3.3.5. Influence de la température

Différentes températures de synthèse ont été utilisées entre  $100^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$  dans les conditions initiales ( $1\text{h}$ ,  $4\text{ mol.L}^{-1}$   $\text{LiOH}$ ,  $0,5\text{mol.L}^{-1}$   $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $12\text{mm}$ ). Une première synthèse de film mince a été réalisée à  $100^\circ\text{C}$ . Après une heure, aucun dépôt n'est observé à la surface de l'échantillon. Les calculs du diagramme potentiel-pH à  $100^\circ\text{C}$  (Figure 3-2) montrent une très faible solubilité du  $\text{Co}(\text{OH})_2$  et donc un domaine de stabilité restreint de l'ion bicobaltite dans ces conditions. La faible concentration d'ions solubles  $\text{HCoO}_2^-$  à cette température peut donc expliquer l'absence de dépôt. En revanche, à partir de  $125^\circ\text{C}$ , un dépôt gris foncé est observé en surface du substrat.

Les diffractogrammes des rayons X des films synthétisés aux différentes températures sont donnés sur la Figure 3-27. Dès  $125^\circ\text{C}$ , les raies caractéristiques de la phase  $\text{LiCoO}_2$  rhomboédrique sont nettement visibles avec, pour toutes les températures avec une orientation préférentielle du matériau dans le plan (101).

Lorsque la température de synthèse augmente, le taux d'impuretés  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tend à augmenter. Comme nous l'avons vu, nous pouvons supposer que le  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , comme le  $\text{LiCoO}_2$ , se forme à partir de l'ion bicobaltite  $\text{HCoO}_2^-$  (et du  $\text{CoO}_2$ ). D'après l'étude du diagramme potentiel-pH, plus la température augmente, plus le domaine de stabilité de cet ion est important. Une augmentation de la température de synthèse augmente donc la quantité de  $\text{LiCoO}_2$  formée mais aussi celle de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ce résultat est en accord avec l'hypothèse de formation de l'oxyde de cobalt lors du refroidissement du système.

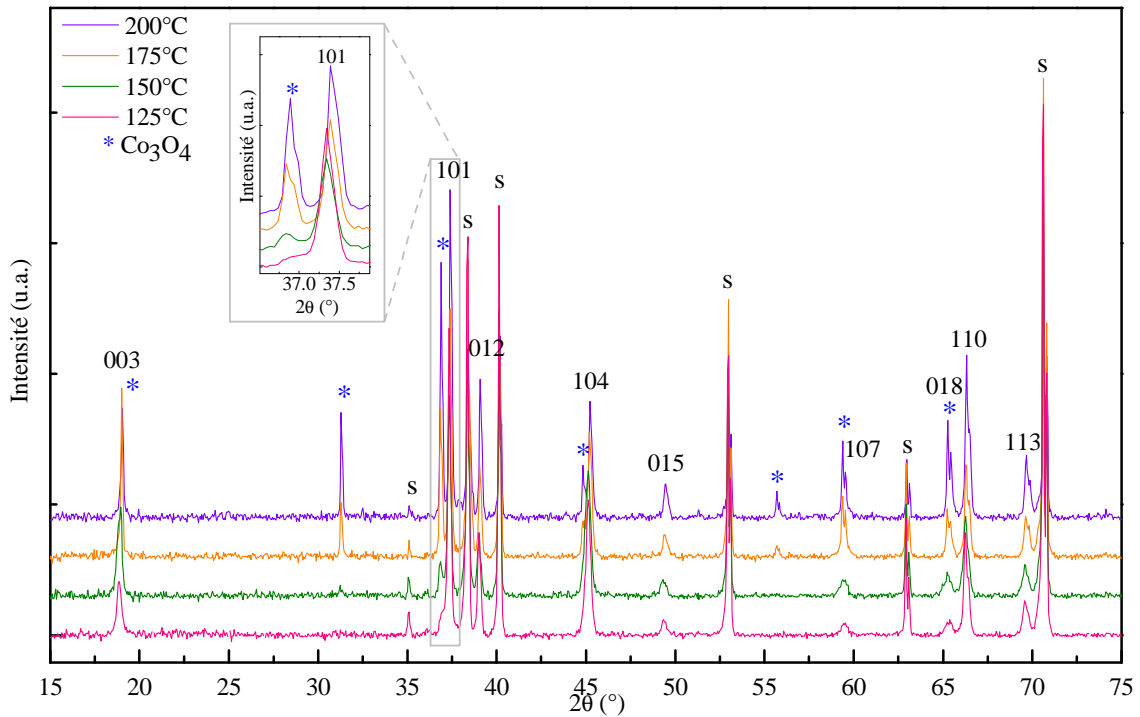


Figure 3-27 : Diffractogrammes des rayons X de films minces synthétisés à différentes températures (s désigne le substrat  $\text{Ti}$ , les réflexions indiquées correspondent à  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$ ).

La Figure 3-28 présente l'évolution de la masse de matériau déposée en fonction de la température de synthèse. À plus faible température, la concentration en espèces cobalt  $\text{HCoO}_2^-$  est plus faible pour une même densité de courant ce qui favorise les réactions parasites (précipitation loin du substrat, etc.). Lorsque la température augmente, la prédominance des espèces  $\text{HCoO}_2^-$  est plus importante ce qui explique que la masse de matériau déposée augmente avec la température.

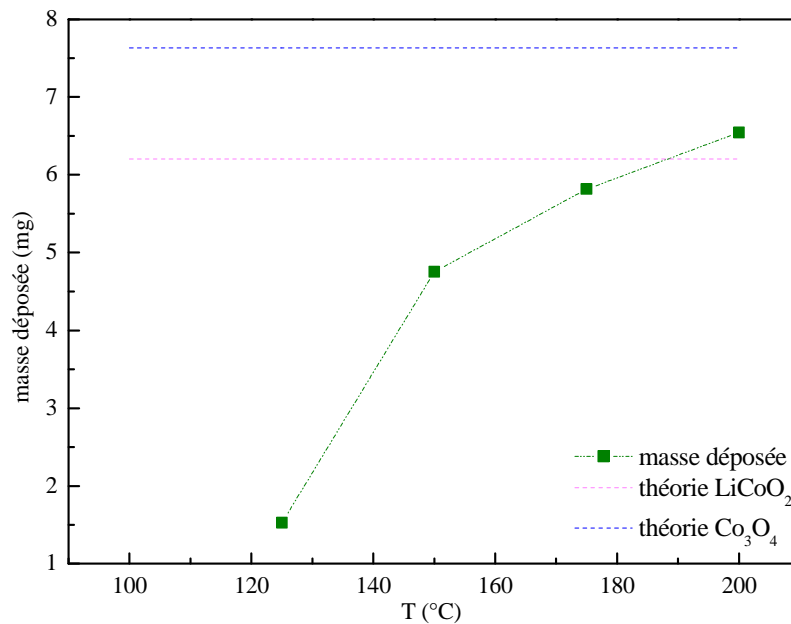


Figure 3-28 : Évolution de la masse de matériau déposée et du rendement de réaction en fonction de la température de synthèse.

Cependant, elle n'augmente pas de façon linéaire avec la température et semble atteindre un palier à 200°C ce qui corrobore l'hypothèse d'une limitation de la cinétique de réaction liée à la nucléation/croissance du film.

La diffraction des rayons X ne peut pas être utilisée ici pour quantifier le ratio  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ . En effet, en fonction de la température de synthèse, la cristallinité des composés et la pénétration des rayons X sera différente. De ce fait, à basse température, le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  peut être présent en grande quantité mais sous forme amorphe ce qui n'apparaît pas en diffraction des rayons X. À l'inverse, si le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est très bien cristallisé à plus haute température, il en ressortira des pics fins et intenses qui peuvent laisser croire à une augmentation du taux d'impuretés. Le ratio  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$  a donc été estimé par spectroscopie d'émission ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*). Les films minces ont été dissous en milieu acide (HCl concentré, 80°C). Le rapport Li/Co pour les différentes températures de synthèse est rapporté dans le Tableau 3-5. Les diffractogrammes des rayons X des matériaux synthétisés à 175°C et 200°C présentent des raies de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  très importantes. Les ratios Li/Co sont donc très faibles, respectivement 0,35 et 0,84. À 150°C et 125°C en revanche, le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est très peu présent. Les faibles taux de Li/Co, respectivement de 0,91 et 0,92, ne peuvent donc pas être uniquement attribués à la présence d'impuretés. Ils résultent de la formation d'une phase déficitaire en lithium de type  $\text{Li}_{0,92}\text{CoO}_2$ .

	Li/Co	Composé
125°C	0,92	$\text{Li}_{0,92}\text{CoO}_2$
150°C	0,91	$\text{Li}_{0,92}\text{CoO}_2$
175°C	0,35	$\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$
200°C	0,84	$\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$

Tableau 3-5 : Taux Li/Co déterminés par spectroscopie ICP-OES.

D'autre part, les diffractogrammes des rayons X montrent une bonne séparation des raies (018) et (110) caractéristiques de la phase  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$ . Ces spectres montrent la formation de la phase  $R\bar{3}m$  dès 125°C mais ils ne permettent pas de déterminer la présence ou non de phase  $Fd3m$ . Ces analyses ont donc été couplées avec la spectroscopie Raman. Les spectres sont présentés sur la Figure 3-29. Les épaulements vers 536 et 665  $\text{cm}^{-1}$  montrent la présence d'impuretés de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans les films minces alors qu'il n'était pas visible à 125°C en diffraction des rayons X. Ceci peut s'expliquer par deux phénomènes. Tout d'abord, le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est détecté par spectroscopie Raman à l'état de traces contrairement à la diffraction des rayons X. D'autre part, le matériau synthétisé à de plus faibles températures peut présenter une moins bonne cristallinité qui entraîne une différence de conductivité électronique moindre avec le  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les pics du  $\text{LiCoO}_2$  sont alors atténués par rapport à ceux du  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Par ailleurs, les spectres montrent deux raies à 486 et 596  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux modes de vibration actifs  $A_{1g}$  et  $E_g$  de la phase rhomboédrique. Ils ne montrent en revanche aucune trace de phase  $Fd3m$  caractérisée par quatre modes de vibration à 450, 485, 590 et 605  $\text{cm}^{-1}$ .

L'électrodépôt en conditions hydrothermales permet donc de synthétiser directement la phase  $R\bar{3}m$  dès 125°C sans nécessiter de recuit supplémentaire.

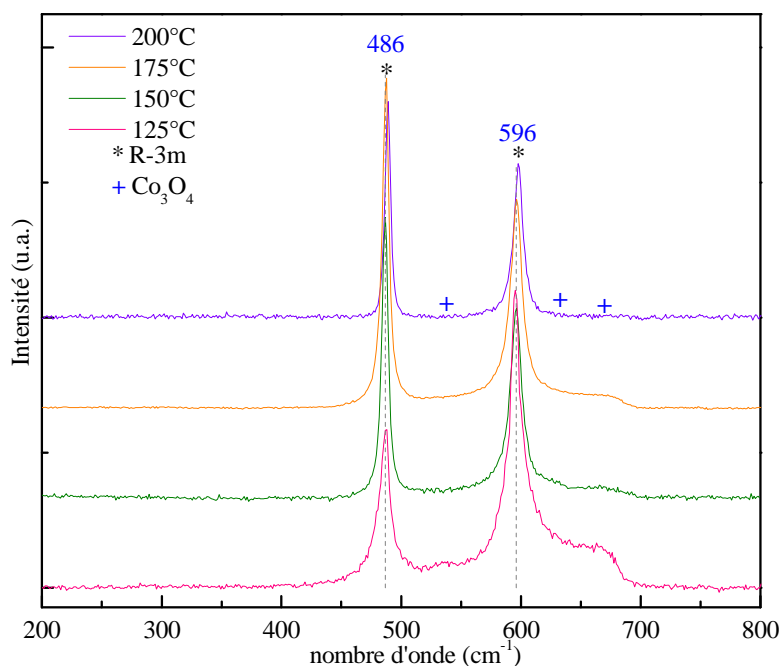


Figure 3-29 : Spectres Raman des films minces synthétisés à différentes températures.

Les images MEB de surface des différents films minces sont présentées sur la Figure 3-30. La surface du film est très homogène à 125°C mais des cloques, traduisant une croissance préférentielle du film en certains points du substrat, apparaissent dès 150°C. Ces aspérités de surface ne seront pas gênantes lorsque les films fonctionneront en électrolyte liquide mais peuvent être problématiques lors du dépôt de l'électrolyte solide sur le film de  $\text{LiCoO}_2$  (mauvaise conformité du dépôt de LiPON, mise en court-circuit de l'accumulateur, etc.).

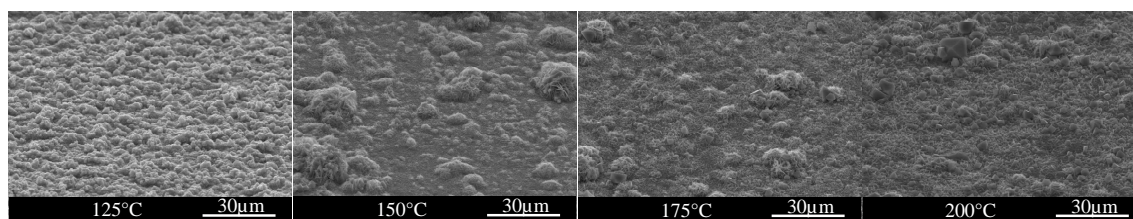


Figure 3-30 : Images MEB de surface de films minces déposés à différentes températures.

Les performances électrochimiques des films synthétisés aux différentes températures ont été évaluées en électrolyte liquide dans des cellules de type pile bouton. Les électrodes sont des disques de 12 mm de diamètre de films minces de  $\text{LiCoO}_2$  déposés sur un substrat Ti. Le reste du montage est identique à celui décrit sur la Figure 2-22.

Les voltamogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 3-31. Le matériau synthétisé à 125°C présente une forte polarisation entre les pics anodiques et cathodiques, respectivement à 4,02 et 3,85 V. Les pics en réduction à 4,16 et 4,05 V sont caractéristiques d'une phase  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  bien cristallisée. La forte polarisation ne permet pas de voir ces pics en oxydation. À partir de 150°C en revanche, les trois pics de la phase  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  apparaissent en oxydation et en réduction. Plus la température de synthèse augmente, plus les pics sont fins et bien définis ce qui traduit la meilleure cristallinité du matériau à plus haute température.



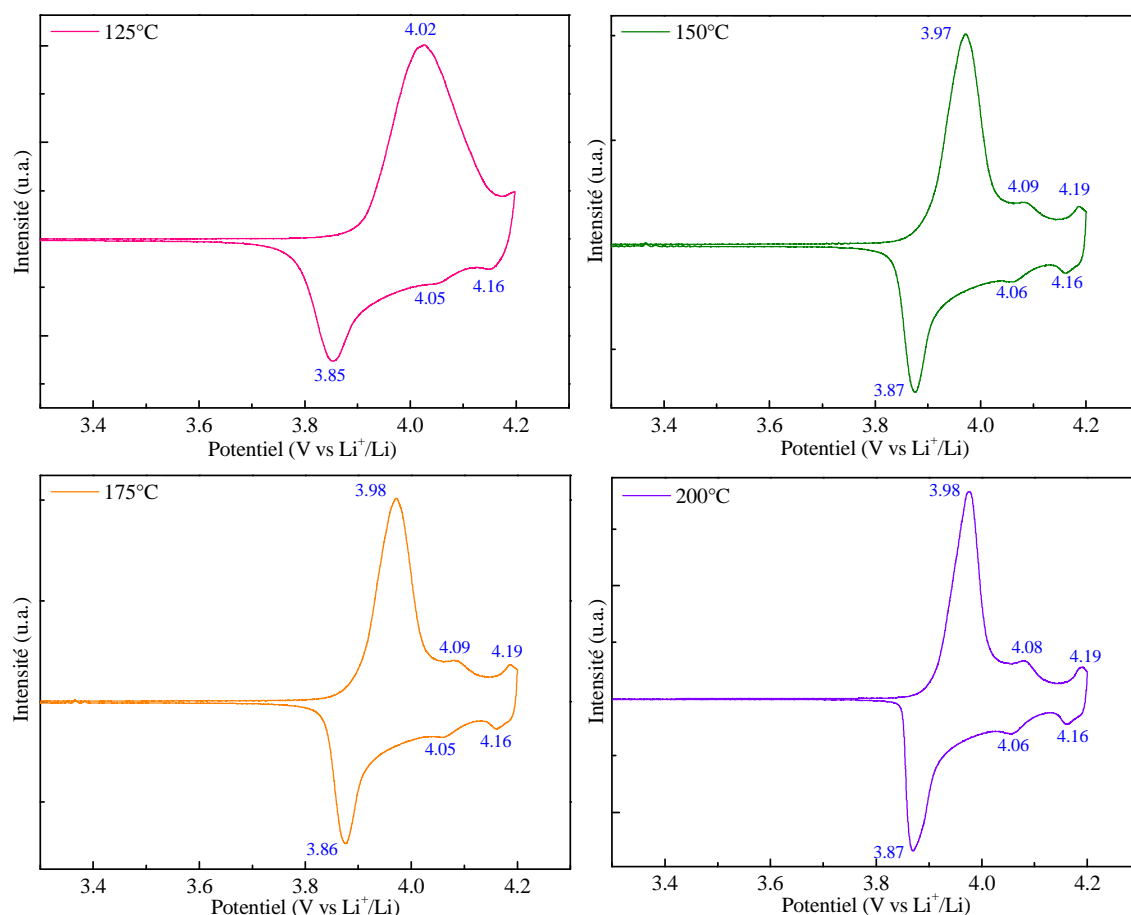


Figure 3-31 : Voltamogrammes obtenus en électrolyte liquide lors du premier cycle pour des films minces synthétisés à différentes températures ( $20\mu\text{V.s}^{-1}$ ).

L'évolution de la capacité normalisée en fonction du nombre de cycles lors d'un cyclage galvanostatique à C/5 est présentée sur la Figure 3-32. Les matériaux synthétisés à 125 et 150°C présentent une chute rapide de la capacité dès le début du cyclage. Plus la température de synthèse augmente, plus la stabilité en cyclage est bonne ce qui est en accord avec l'hypothèse d'une meilleure cristallisation quand la température de synthèse augmente. D'autre part, les matériaux synthétisés à plus basse température présentent une moins bonne adhésion sur le substrat ce qui peut accentuer les effets d'une moins bonne cristallisation et expliquer cette chute de capacité plus importante.

À 50 cycles, le matériau synthétisé à 200°C présente une perte de capacité de 5 %. Les performances électrochimiques en électrolyte liquide du matériau déposé par électrodépôt en conditions hydrothermales sont donc légèrement supérieures à celles rapportées dans la littérature pour le matériau déposé par pulvérisation. En effet, Tintignac [9] obtient une conservation de capacité de 90 % à 50 cycles avec un matériau  $\text{LiCoO}_2$  de 375 nm d'épaisseur déposé par pulvérisation cathodique et recuit à 500°C. Sans recuit ultérieur, l'électrodépôt en conditions hydrothermales permet donc d'atteindre de meilleures performances électrochimiques.

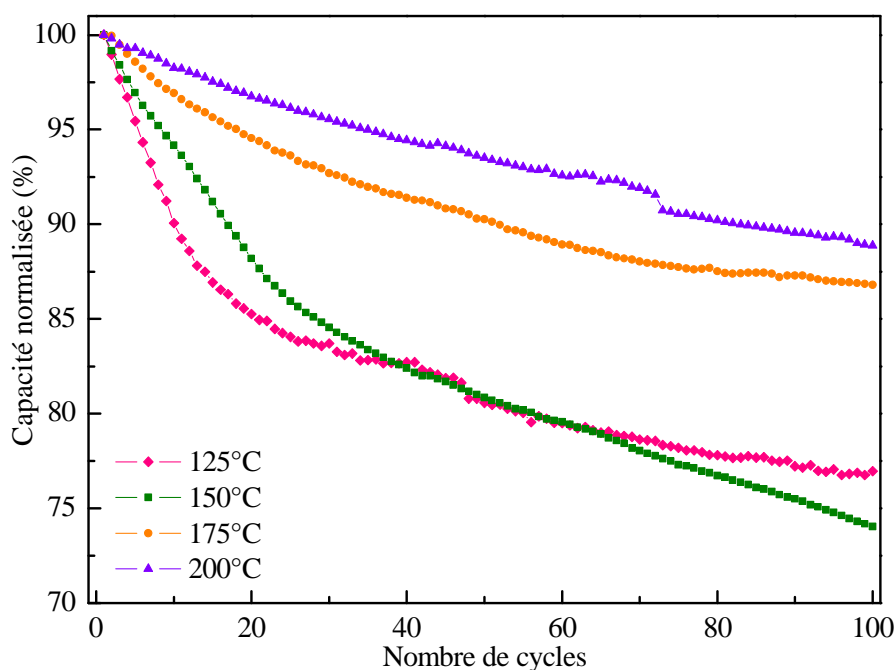


Figure 3-32 : Évolution de la capacité normalisée en fonction du nombre de cycles pour des films minces synthétisés entre 125 et 200°C.

### 3.3.3.6. Influence de la concentration des précurseurs et du pH de la solution

L'optimisation de la concentration des précurseurs passe par une réduction du pH (et donc de la concentration en  $\text{LiOH}$ ) pour limiter l'alcalinité de la solution. Compte tenu du prix élevé du nitrate de cobalt ( $\sim 400 \text{ €} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), nous cherchons aussi à réduire la quantité de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  dans la solution électrolytique. Comme nous l'avons vu dans le calcul des diagrammes potentiel-pH, la diminution de la concentration augmente le domaine de stabilité de l'espèce soluble  $\text{HCoO}_2^-$ . Différentes concentrations en nitrate de cobalt, solutions A à C dans le Tableau 3-6, ont donc été testées dans les conditions initiales ( $175^\circ\text{C}$ , 1h,  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiOH}$ ,  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 12mm,  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Les forces ioniques dans les différentes concentrations ont été calculées en supposant que toutes les espèces étaient dissociées quelque soit la température considérée.

Solution	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{LiOH}$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{LiNO}_3$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	I ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
A	0,5	4	0	5,5
B	0,25	4	0	4,75
C	0,1	4	0	4,3
D	0,1	1	3	4,3
E	0,1	1	0	1,3

Tableau 3-6 : Concentrations des précurseurs et force ionique du milieu pour les différentes solutions électrolytiques testées.

Les diffractogrammes des rayons X obtenus sont présentés sur la Figure 3-33. Ils montrent l'obtention d'une phase  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  pour toutes les températures avec plus ou moins d'impuretés. À faible concentration de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (solution C,  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), des impuretés de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  en grande concentration sont présentes. Lorsque la concentration augmente, les impuretés d'hydroxyde de cobalt disparaissent. Ce résultat n'était pas attendu puisque les calculs des diagrammes potentiel-pH montraient un plus grand domaine de stabilité pour l'ion bicobaltite à faible concentration, donc une précipitation en hydroxyde moins importante.

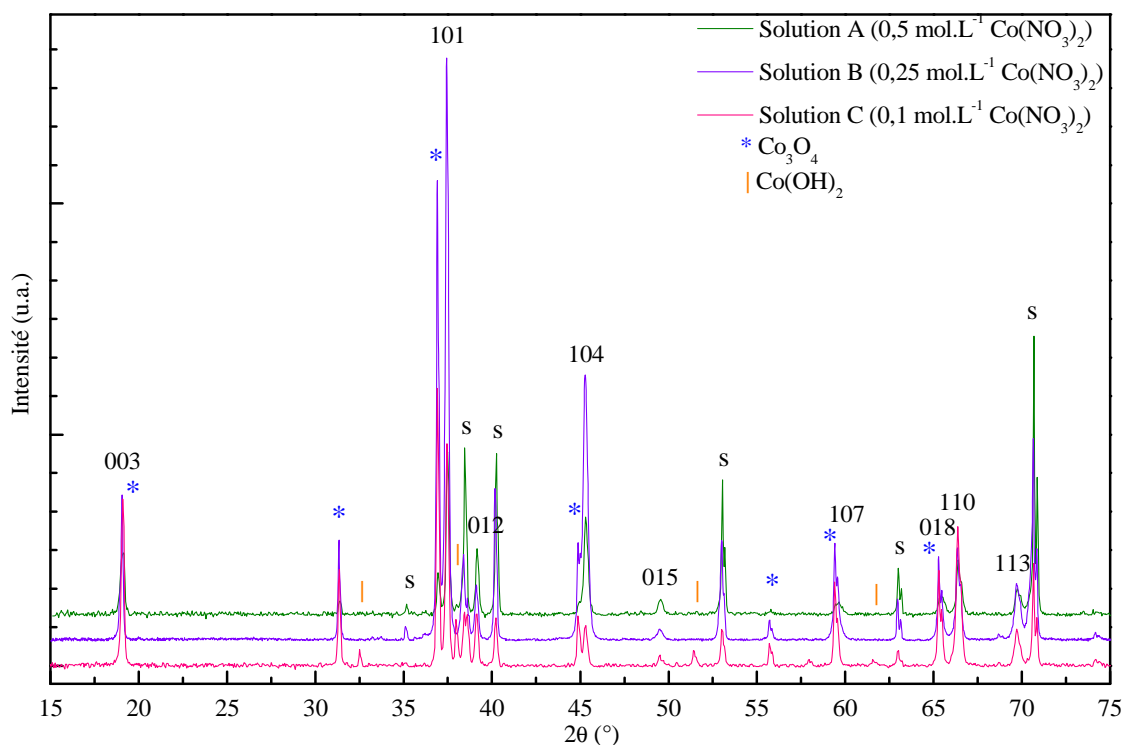


Figure 3-33 : Diffractogrammes des rayons X des films synthétisés à différentes concentrations de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (s désigne le substrat Ti, les réflexions indiquées correspondent à  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$ ).

Les images MEB de surface des films minces sont présentées sur la Figure 3-34. Elles montrent la présence importante de cristaux de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en surface pour toutes les concentrations. Cependant, il est intéressant de noter que plus la concentration en nitrate de cobalt est importante, plus la taille des cristaux de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est grande. En effet, à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , les cristaux sont nombreux et d'environ  $4 \mu\text{m}$  alors qu'à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , il y a beaucoup moins de cristaux en surface mais de taille moyenne plus importante ( $\sim 15 \mu\text{m}$ ).

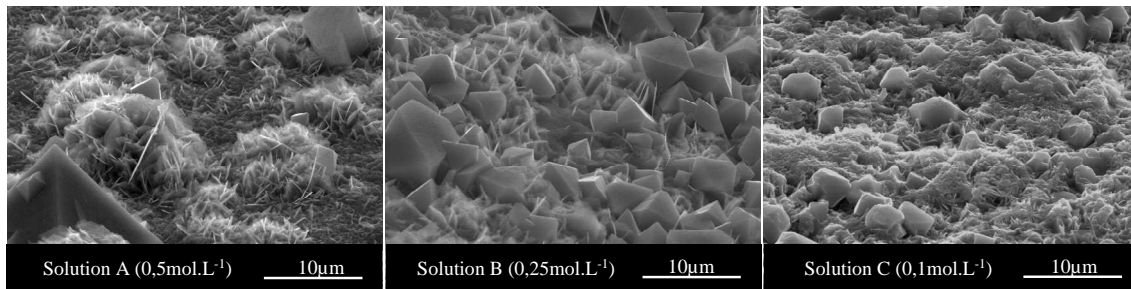


Figure 3-34 : Images MEB de surface de films minces synthétisés à différentes concentrations de sel de cobalt.

L'influence du pH a été testée en diminuant la concentration en  $\text{LiOH}$  et en compensant la perte en lithium par l'ajout de nitrate de lithium (solution D). Les essais ont été réalisés à faible concentration de nitrate de cobalt ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) pour stabiliser l'ion bicobaltite malgré la diminution du pH. La concentration en lithium étant en large excès par rapport à la concentration en cobalt, une synthèse a été menée en parallèle sans ajout de nitrate de lithium avec  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{LiOH}$  (solution E) pour déterminer l'influence de la concentration en lithium dans la solution. Les diffractogrammes des rayons X sont présentés sur la Figure 3-35.

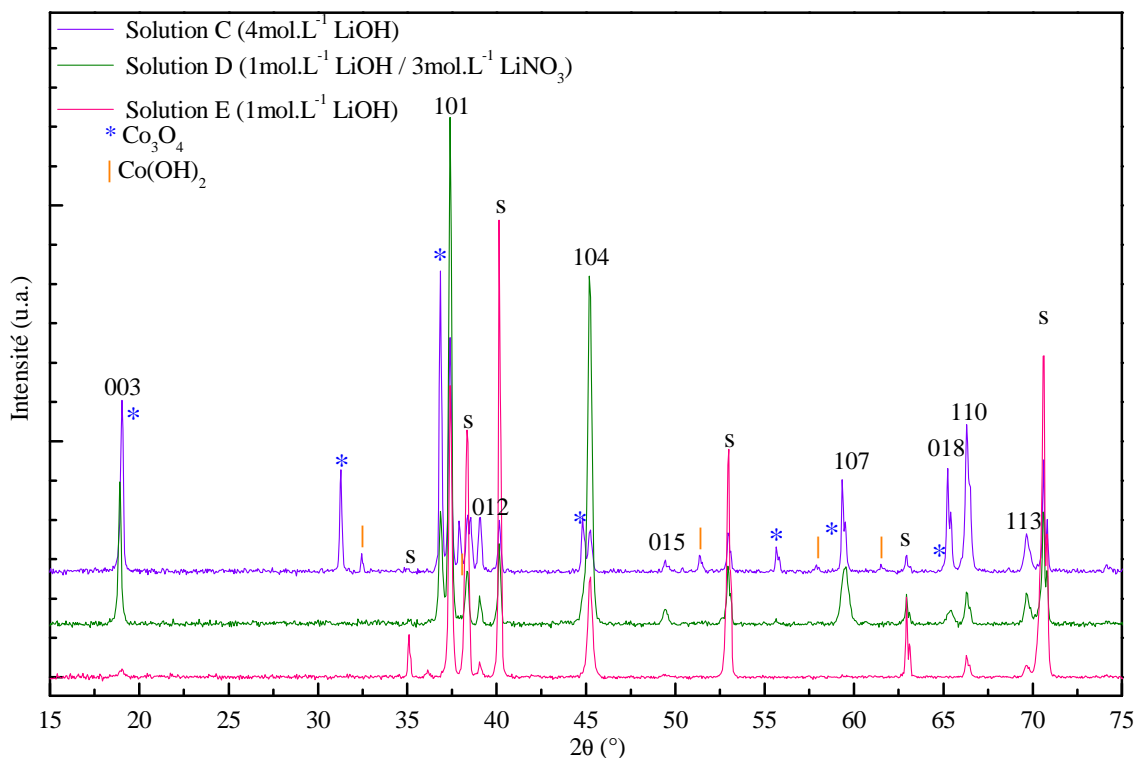


Figure 3-35 : Diffractogrammes des rayons X de films synthétisés dans une solution électrolytique à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  et différentes concentrations en espèces lithiées (s désigne le substrat  $\text{Ti}$ , les réflexions indiquées correspondent à  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$ ).

Ils montrent la présence de forts taux de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pour la solution D alors que l'oxyde de cobalt est quasiment inexistant dans le film synthétisé à partir de la solution E. Le lithium étant en large excès dans toutes les solutions, il pouvait être attendu que les solutions D et E mènent au même résultat. Cependant, la force ionique de la solution D (4,3) est beaucoup plus importante que celle de la solution E (1,3). Le rayon d'atmosphère ionique est donc beaucoup plus petit dans la solution D ce qui favorise les cinétiques de réaction. Ceci explique que la masse de matériau déposée soit d'environ 3 mg avec la solution D alors qu'elle n'est que de 0,6 mg pour la solution E. De fortes forces ioniques favorisent donc la vitesse de dépôt du film mince mais aussi la formation d'impuretés de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Toutes les solutions, qu'elles soient à 4 mol.L<sup>-1</sup> ou 1 mol.L<sup>-1</sup> de LiOH, sont suffisamment alcalines pour former  $\text{LiCoO}_2$ . Ces résultats montrent donc qu'à de tels niveaux d'alcalinité, la force ionique du milieu a plus d'influence sur le matériau obtenu que le pH lui-même. De faibles concentrations en cobalt et en lithium semblent donc être propices à la formation d'une phase  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  pure, sans impuretés de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , avec cependant des vitesses de dépôt beaucoup plus faibles ( $\sim 11 \text{ nm.mn}^{-1}$ ).

#### 3.3.3.7. Influence de la géométrie de la cellule (espacement anode/cathode)

Compte tenu des résultats précédents, l'influence de l'espacement anode/cathode a été évaluée à 125°C, à 4 mol.L<sup>-1</sup> de LiOH et 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  pendant 1h à 1 mA.cm<sup>-2</sup>. Il est important de noter que l'épaisseur des écrous de PEEK<sup>®</sup> maintenant le substrat et la contre-électrode est de 2 mm. Des distances inter-électrodes de 8 mm, 12 mm et 16 mm équivalent donc respectivement à des zones de renouvellement d'électrolyte de 4 mm, 8 mm et 12 mm d'épaisseur.

Les diffractogrammes des rayons X ne montrent pas de différences significatives avec la formation d'une phase pure de  $\text{LiCoO}_2$  pour tous les espacements (8 mm, 12 mm et 16 mm).

Les images MEB de surface présentées sur la Figure 3-36 montrent une très bonne homogénéité du dépôt sur toute la surface des films à 8 et 12 mm. En revanche, à 16 mm de distance, deux zones se distinguent sur la surface du film avec une morphologie de type chevron pour une partie de l'échantillon et une morphologie en feuillets pour la deuxième zone de l'échantillon. Les diffractogrammes des rayons X montrent cependant que malgré cette différence de morphologie, tous les échantillons présentent une orientation préférentielle dans le plan (110). L'augmentation de la distance anode/cathode semble donc entraîner des morphologies de matériau différentes sans pour autant modifier les orientations préférentielles du film.

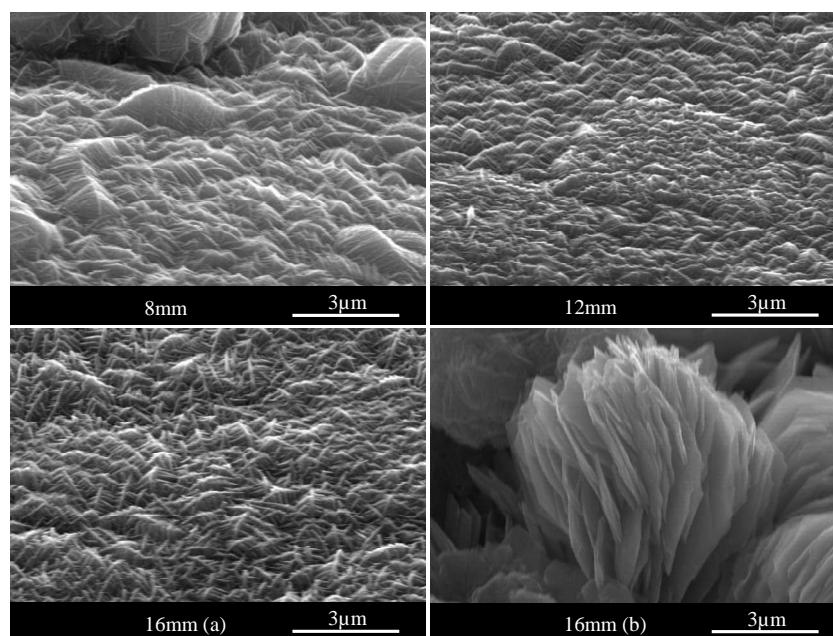


Figure 3-36 : Images MEB de surface de films minces déposés à différents espacements anode/cathode.

D'autre part, le rendement  $\eta$  rapportant la quantité de charge fournie au système par rapport à celle réellement utilisée pour la synthèse du film de  $\text{LiCoO}_2$  est donnée dans le Tableau 3-7. L'augmentation de la distance inter-électrodes entraîne une diminution importante du rendement  $\eta$ , principalement lors du passage de 8 mm à 12 mm. En effet, lorsque la distance augmente, la quantité d'électrolyte séparant les deux électrodes est plus grande ce qui peut induire une plus grande résistance électrique entre le substrat et la contre-électrode et plus de réactions parasites. Il en résulte donc la diminution de la quantité de charge effectivement utilisée pour la synthèse. D'autre part, si des réactions parasites ont lieu au sein de l'électrolyte comme nous l'avons vu précédemment, l'augmentation de la quantité d'électrolyte entre les deux électrodes augmente le risque de réactions de précipitation loin du substrat.

distance inter-électrodes	8 mm	12 mm	16 mm
$\eta$	96 %	78 %	73 %

Tableau 3-7: Rendements  $\eta$  obtenus pour les différentes distances inter-électrodes.

### 3.3.3.8. Conclusions sur les paramètres de dépôt

L'étude de ces différents paramètres de dépôt a permis de mettre en avant deux conditions de synthèse optimales qui sont :

- Conditions A :  $175^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ , 1h,  $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ LiOH}$ ,  $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Co(NO}_3)_2$
- Conditions B :  $125^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ , 1h,  $4 \text{ mol.L}^{-1} \text{ LiOH}$ ,  $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Co(NO}_3)_2$

Dans les conditions A, la faible concentration en sels de cobalt permet d'abaisser le pH, et donc la concentration en  $\text{LiOH}$ , puisque la limite du domaine de prédominance de l'ion bicobaltite est décalée vers les plus faibles valeurs de pH lorsque la concentration diminue. Les espèces cobalt étant moins concentrées, et donc la force ionique du milieu plus faible,

une température de synthèse assez élevée est choisie pour maintenir une cinétique de réaction suffisante pour la synthèse.

Le diffractogramme des rayons X du film est présenté sur la Figure 3-37. Il montre l'obtention d'un film de  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  bien cristallisé avec l'apparition de la réflexion (012) caractéristique de la phase rhomboédrique. Le film présente une forte orientation préférentielle dans le plan (101). La réflexion (311) à  $36,9^\circ$  indique la présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en faible quantité.

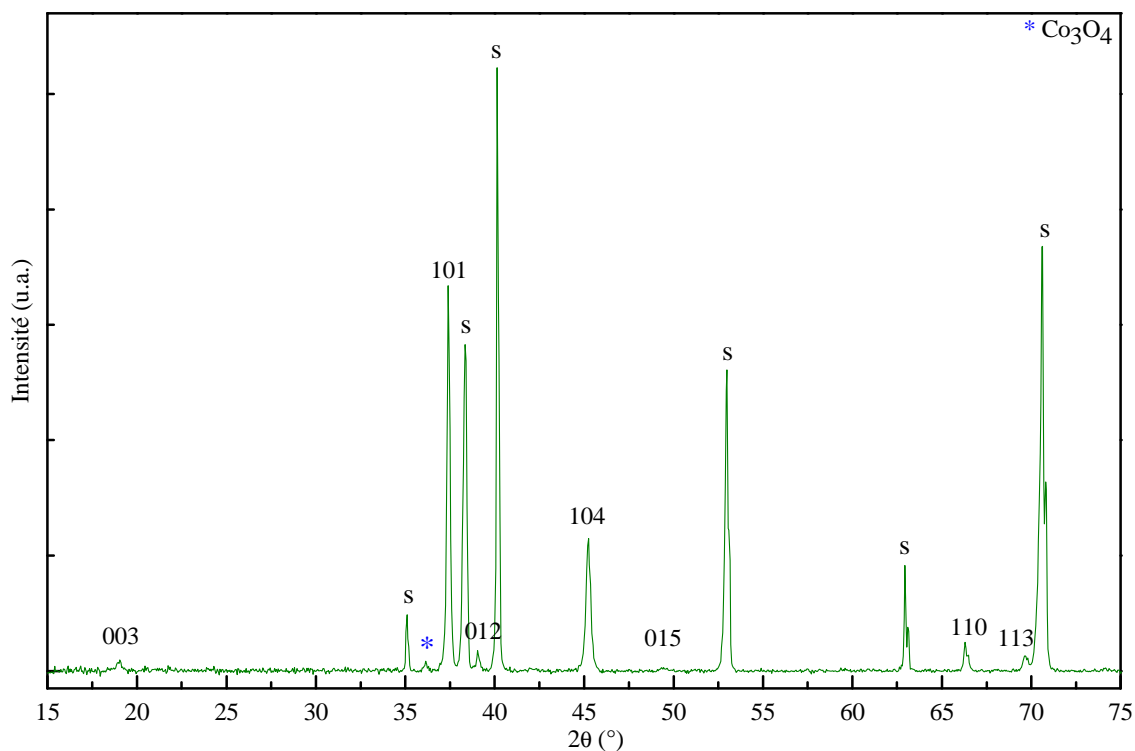


Figure 3-37 : Diffractogramme des rayons X du film synthétisé dans les conditions A (s désigne le substrat Ti, les réflexions indiquées correspondent à  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$ ).

Les images MEB en surface et en coupe du film mince sont présentées sur la Figure 3-38. En coupe, le film présente clairement une morphologie en feuillets orientés perpendiculairement à la surface du substrat. L'épaisseur est d'environ 650 nm, soit un rendement  $\eta$  de 10 %, ce qui est relativement faible comparé aux résultats obtenus dans les autres conditions de synthèse. Ceci peut s'expliquer par la faible force ionique de la solution électrolytique.

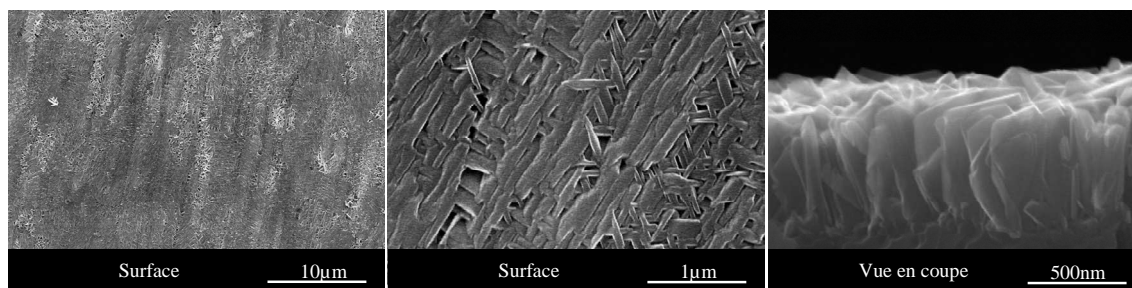


Figure 3-38 : Images MEB de surface et en coupe du dépôt synthétisé dans les conditions A.

Le comportement électrochimique du film a été étudié en électrolyte liquide. Les résultats de tenue au cyclage sont présentés sur la Figure 3-39. Le matériau présente une très bonne tenue au cyclage puisqu'une perte d'à peine 5 % de capacité est observée au 100<sup>ème</sup> cycle. L'efficacité coulombique, définie par le rapport de la capacité en décharge sur la capacité en charge, est d'environ 95 % ce qui peut principalement s'expliquer par la faible surface active de  $\text{LiCoO}_2$  par rapport à la surface active totale de la cellule. De ce fait, l'oxydation de l'électrolyte en charge apparaît plus importante. La capacité déchargée initiale est de  $47 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ . La capacité volumique théorique pour le  $\text{LiCoO}_2$  est de  $69 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  en considérant une densité de  $5,06 \text{ g.cm}^{-3}$ . L'écart entre la capacité volumique théorique et expérimentale peut donc être attribué à une densité du matériau plus faible que la densité théorique et à la faible présence d'impuretés de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

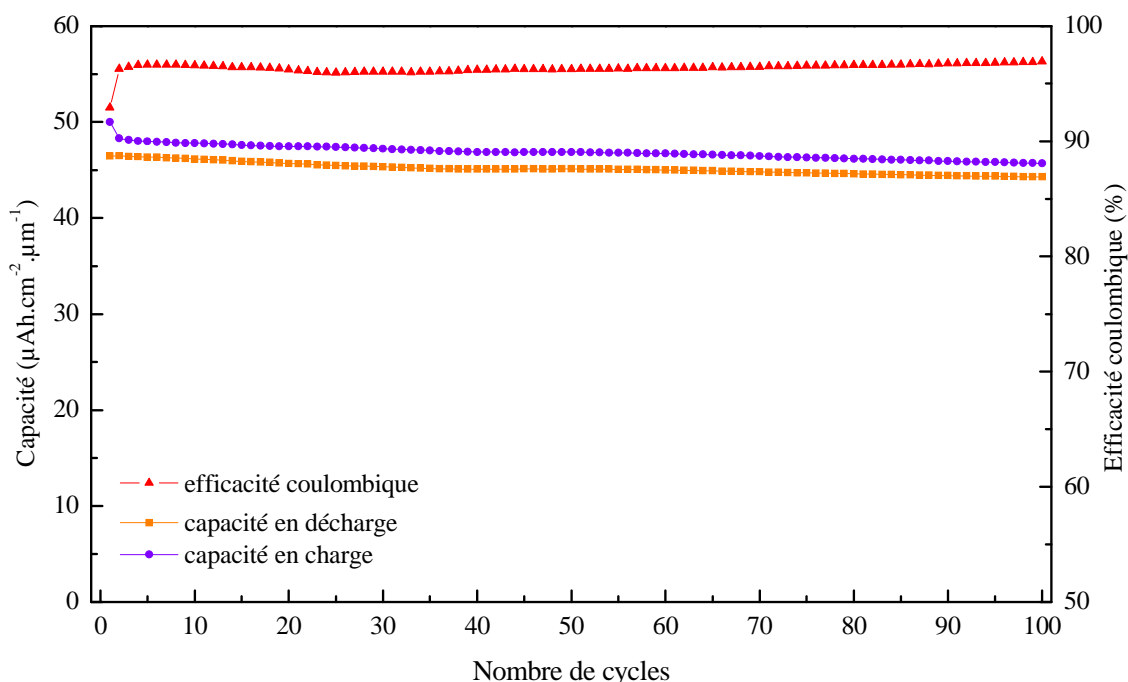


Figure 3-39 : Évolution de la capacité en charge et en décharge et de l'efficacité coulombique pour le film mince synthétisé dans les conditions A.

Dans les conditions B, la température est fortement diminuée, la concentration en sel de cobalt a donc été augmentée pour avoir une concentration en ions bicobaltites suffisante à proximité du substrat. Le diffractogramme des rayons X du film obtenu est présenté sur la Figure 3-40. Il montre l'obtention d'une phase  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  pure et bien cristallisée avec l'apparition des réflexions (012), (108) et (110) de la phase rhomboédrique. Le film présente une orientation préférentielle dans le plan (110).



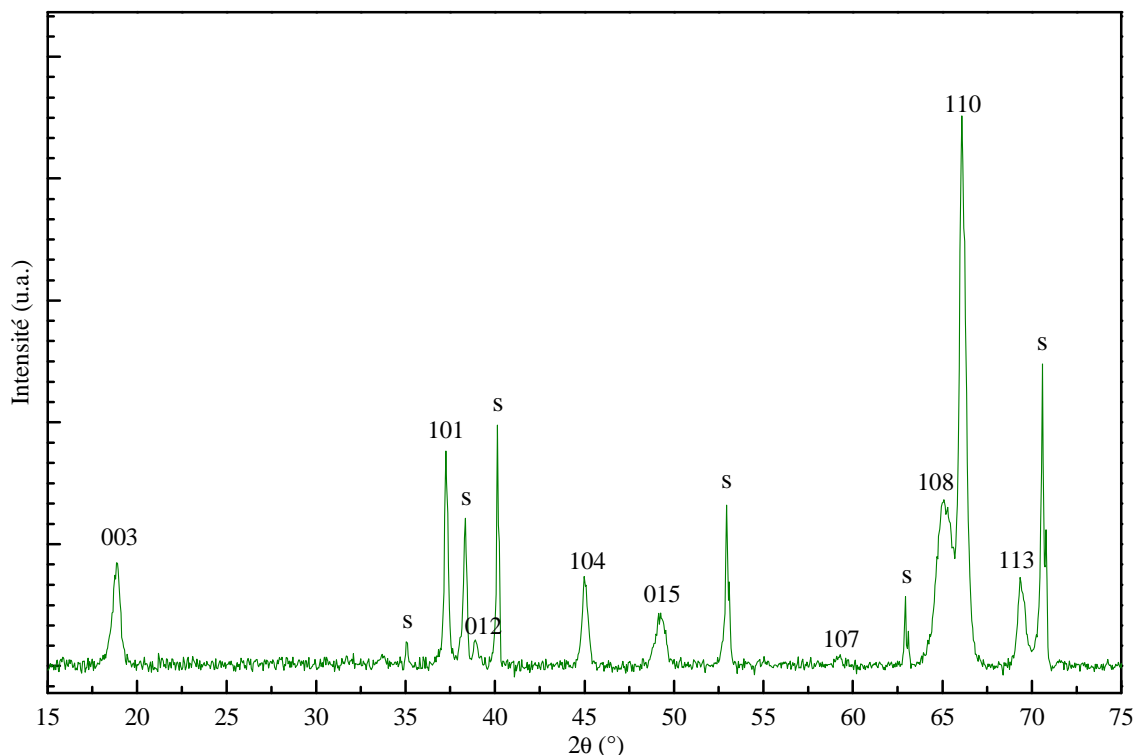


Figure 3-40 : Diffractogramme des rayons X du film mince synthétisé dans les conditions B (s désigne le substrat Ti, les réflexions indiquées correspondent à  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$ ).

Les images MEB de surface du film sont présentées sur la Figure 3-41. Elles montrent une surface très homogène sans formation de cloques et de points de croissance préférentielle. Aucun cristal de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  n'est visible, ce qui est en accord avec la diffraction des rayons X. La vue en coupe du film montre que le dépôt est beaucoup plus épais que dans les conditions A puisque l'épaisseur du film est d'environ  $4\text{ }\mu\text{m}$ . Ce résultat met en avant l'importance de l'apport d'espèces cobalt en surface du substrat lors de la synthèse. La couche déposée est assez dense mais ne présente pas la même morphologie que le film déposé dans les conditions A puisqu'elle est ici colonnaire et non sous forme de feuillets.

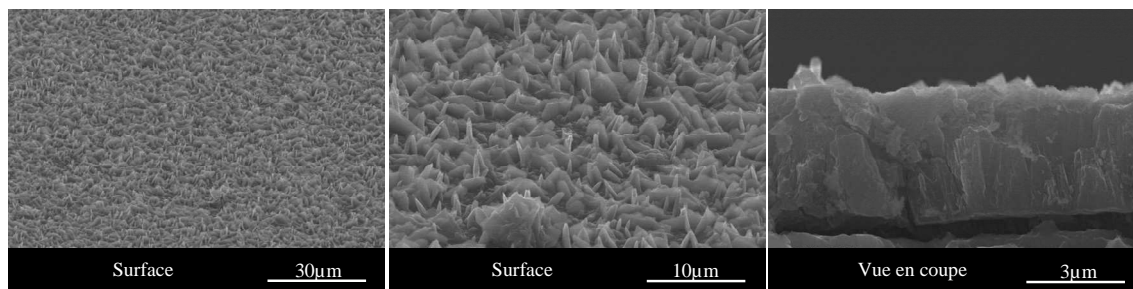


Figure 3-41 : Images MEB de surface et en coupe du film synthétisé dans les conditions B.

Le rendement  $\eta$  est ici beaucoup plus élevé puisqu'il atteint 70 %. L'augmentation de la concentration des précurseurs, et donc de la force ionique du milieu, joue un rôle primordial dans l'amélioration du facteur d'efficacité de la synthèse.

La tenue au cyclage du film est présentée sur la Figure 3-42. La capacité initiale est d'environ  $40\text{ }\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  ce qui est légèrement inférieur à la capacité du film synthétisé

dans les conditions A. D'autre part, même si l'efficacité coulombique est très bonne au cours du cyclage, la chute de capacité est plus importante que pour le film précédent. Ce résultat confirme la meilleure tenue au cyclage obtenue pour les matériaux synthétisés à plus haute température.

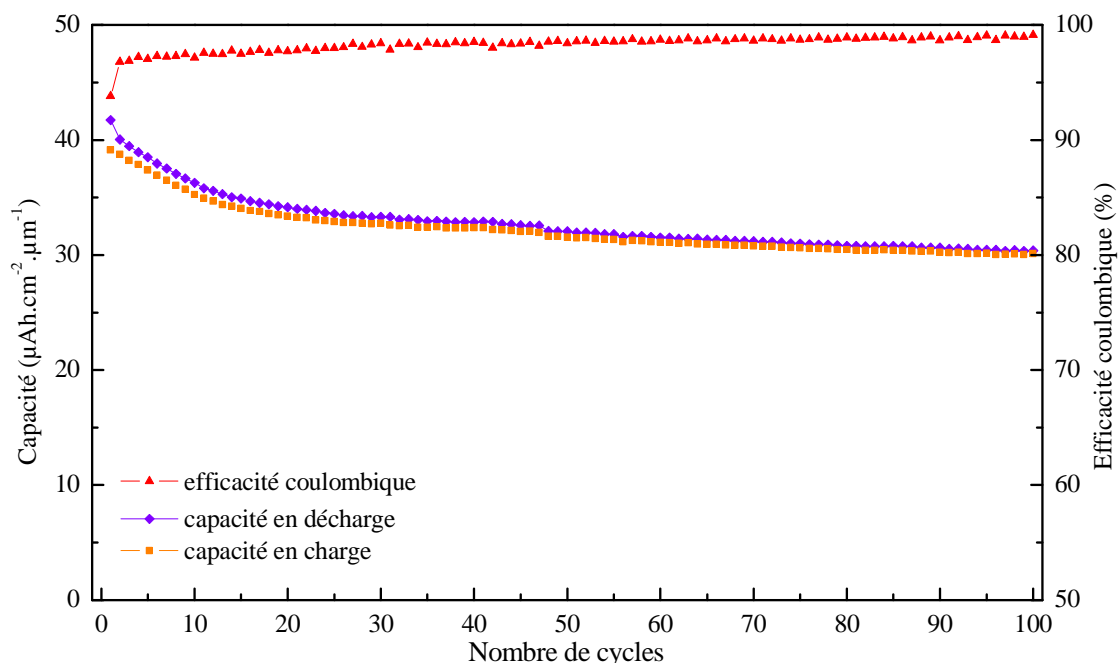


Figure 3-42 : Évolution de la capacité en charge et en décharge et de l'efficacité coulombique pour le film mince synthétisé dans les conditions B.

### 3.3.4. Application aux dépôts sur wafer de silicium

Le procédé de synthèse électrochimique en conditions hydrothermales a été ensuite transféré au dépôt sur wafer de silicium dans les conditions optimisées A et B. Le wafer de silicium est protégé soit par un adhésif thermiquement et chimiquement résistant (Scapa Tape) soit par le dépôt d'un film de Parylène®.

Dans les conditions A, les deux modes de protection ne résistent pas aux conditions agressives de dépôt, principalement à cause de la température élevée ( $175^\circ\text{C}$ ). Le silicium est solubilisé dans la solution électrolytique (Figure 3-43). L'image MEB du substrat nu ayant été en contact avec la solution est présentée sur la Figure 3-43c et montre la formation d'amas en surface. La diffraction des rayons X réalisée sur ce substrat montre qu'il s'agit de silicate de lithium  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ .

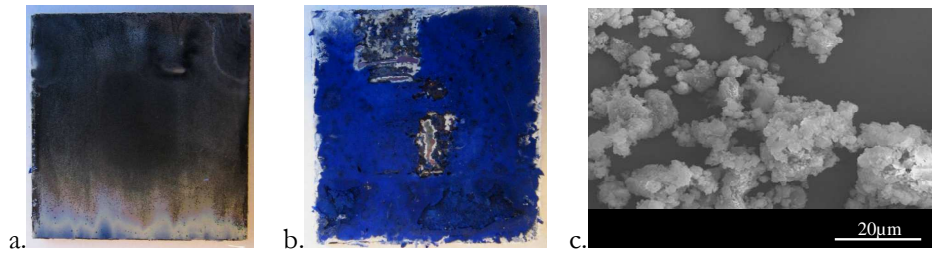


Figure 3-43 : Photographies de surface du dépôt dans les conditions A sur un wafer de silicium (a. face déposée, b. arrière du wafer) et image MEB du substrat nu après mise en contact avec la solution (c).

Dans les conditions B en revanche, la faible température de synthèse permet de conserver une protection efficace du wafer de silicium (Figure 3-44). Un dépôt homogène est obtenu en surface et le dos de l'échantillon reste intact. Les images MEB du film déposé sont présentées sur la Figure 3-45. Elles montrent l'obtention d'un film très homogène en surface avec une morphologie colonnaire. Le matériau synthétisé semble relativement dense avec une épaisseur de l'ordre de  $5\text{ }\mu\text{m}$ .

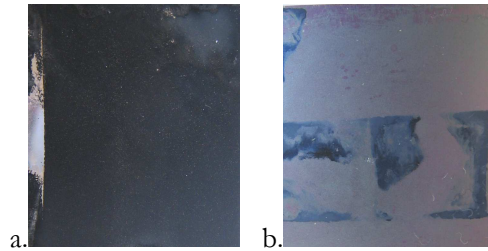


Figure 3-44 : Photographies de surface du dépôt sur wafer de silicium dans les conditions B (a. face déposée, b. arrière du wafer).

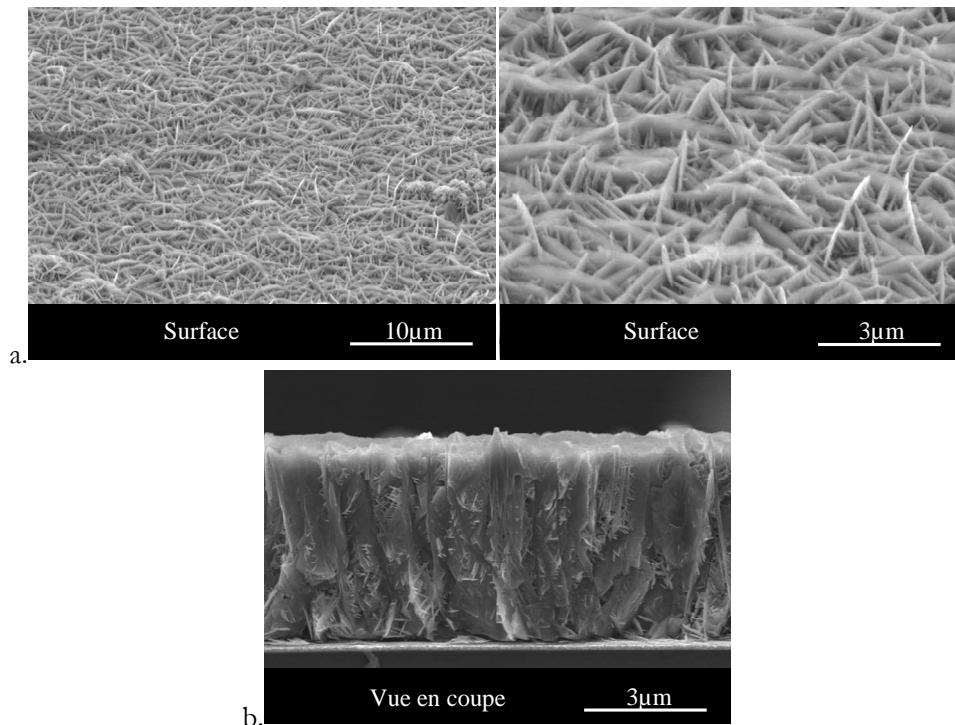


Figure 3-45 : Images MEB en surface (a) et en coupe (b) d'un dépôt réalisé dans les conditions B.

Le substrat le permettant, la diffraction des rayons X a été réalisée en incidence rasante, le diffractogramme obtenu est présenté sur la Figure 3-46. Il montre une phase très bien cristallisée avec la dissociation des raies (006)/(012) et (018)/(110) caractéristiques de la phase rhomboédrique. Une orientation préférentielle du dépôt est observée dans les plans (003) et (104).

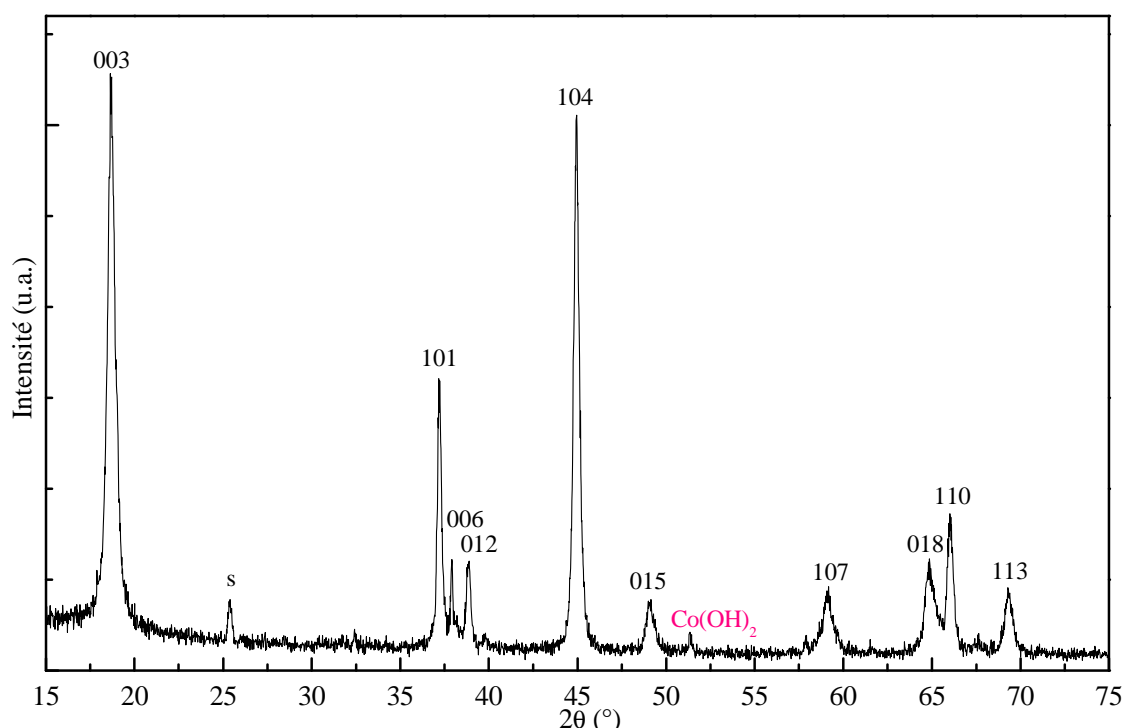


Figure 3-46 : Diffractogramme des rayons X enregistré en incidence rasante du matériau synthétisé dans les conditions B (s désigne le substrat  $\text{Ti}$ , les réflexions indiquées correspondent à  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$ ).

Un calcul des paramètres de maille a été réalisé par affinement de profil avec le logiciel FullProf. Les résultats ont été rapportés dans le Tableau 3-8 ainsi que les paramètres de maille donnés dans les fiches JCPDS pour différents taux de lithiation. Le rapport  $c/a$  est légèrement supérieur à celui attendu pour une phase stœchiométrique  $\text{LiCoO}_2$ . Il montre une elongation selon l'axe  $c$  qui est en accord avec la spectroscopie d'émission ICP-OES réalisée précédemment qui donnait un taux  $\text{Li}/\text{Co}$  de 0,92. En effet, les lacunes de lithium entraînent une augmentation de la répulsion électronique entre les couches d'octaèdres  $\text{CoO}_6$  qui induit cette légère elongation selon l'axe  $c$ .

	x	$c$ (Å)	$a$ (Å)	$c/a$	Réf.
	1	14.0493	2.815	4.9909	[7]
Valeurs JCPDS	0.94	14.0604	2.8159	4.9932	[10]
	0.68	14.2235	2.8107	5.0605	[11]
Films mince conditions B		14.1846	2.8263	5.0188	

Tableau 3-8 : Paramètres de maille donnés dans les fiches JCPDS de la phase  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  pour différents taux de lithiation x.

### 3.4. Dépôt sur substrat texturés

#### 3.4.1. Substrat feuillard de titane

Les premiers essais de dépôt sur substrats texturés ont été réalisés sur un feuillard de titane. Deux voies de texturation ont été explorées : la texturation par gravure laser et la texturation par photolithogravure.

##### 3.4.1.1. Texturation par gravure laser

La gravure laser a été réalisée sur un laser nanoseconde excimère pulsé ( $\text{KrF}$ ) Tamarack 412 émettant à 248 nm. Des essais à une fréquence de 45 Hz, une fluence de  $445 \text{ mJ.cm}^{-2}$  avec 100, 300, 500 et 1000 impulsions ont été réalisés afin d'obtenir différentes profondeurs de texturation. La photographie de surface de l'échantillon gravé est présentée sur la Figure 3-47a. Elle montre différentes colorations du substrat selon le nombre d'impulsions imposées. Les impulsions laser semblent décapier la surface du substrat et une couche d'oxyde de titane  $\text{TiO}_x$  plus ou moins épaisse est décapée, ce qui explique ces différentes colorations. Un dépôt a ensuite été réalisé à  $200^\circ\text{C}$  sur les feuillards texturés avec une solution à  $4 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{LiOH}$ ,  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  pendant 1h à  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ . La photographie de surface du film déposé est présentée sur la Figure 3-47b. Elle montre une croissance différenciée selon que le substrat ait été ou non en contact avec le faisceau laser.

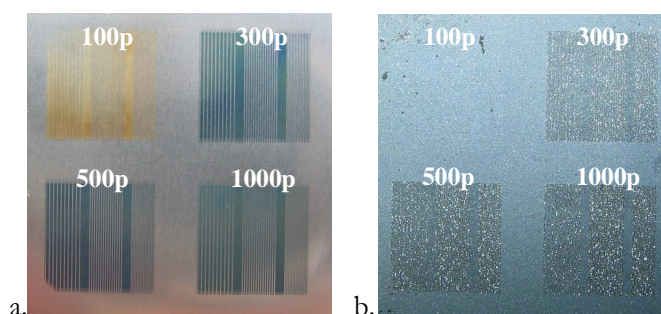


Figure 3-47 : Photographie de l'échantillon texturé par laser à 100, 300, 500 et 1000 impulsions avant dépôt (a) et après dépôt (b).

Les images MEB de surface pour les différents nombres d'impulsions sont données sur la Figure 3-48. Elles montrent une texturation de surface du dépôt de plus en plus importante avec le nombre d'impulsions. Cependant, les résultats montrent une croissance du film très différente dans les texturations et sur la surface du substrat.

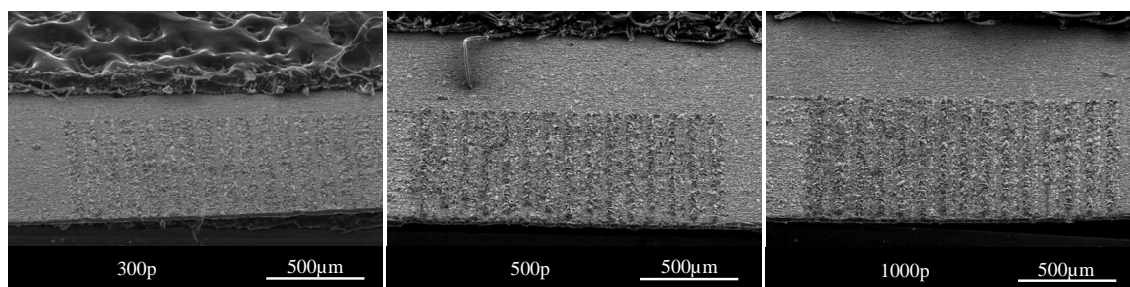


Figure 3-48 : Images MEB du film déposé sur le substrat traité sous 300, 500 et 1000 impulsions.



Une image sur tranche de la répartition des différents éléments a été réalisée par EDX (Tableau 3-9). Elle montre que la surface du titane est plane, contrairement à ce qui était attendu après texturation. En revanche, le cobalt est déposé de façon très fine dans les texturations mais beaucoup plus épaisse sur la surface du substrat. Le laser n'a donc pas permis de texturer le substrat mais uniquement de décaper la surface. Ce décapage de surface a créé des points de croissance préférentielle sur les parties décaperées où l'oxyde natif de titane a probablement été ablaté.

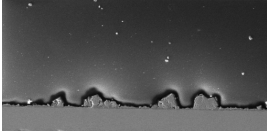

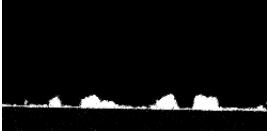
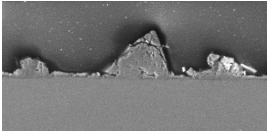
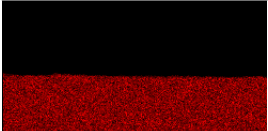
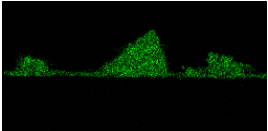
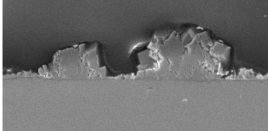
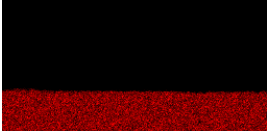
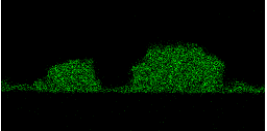
Impulsions	Image MEB	Ti	Co
300			
500			
1000			

Tableau 3-9 : Images MEB-EDX en coupe du dépôt enrobé dans une résine pour le titane et le cobalt.

#### 3.4.1.2. Texturation par photolithographie

Les essais de texturation par photolithographie ont amené aux mêmes conclusions, à savoir que les parties traitées présentent un mode de croissance très différent du reste de la surface (Figure 3-49). Dans ce cas, ce sont les zones gravées qui présentent une croissance moins importante.

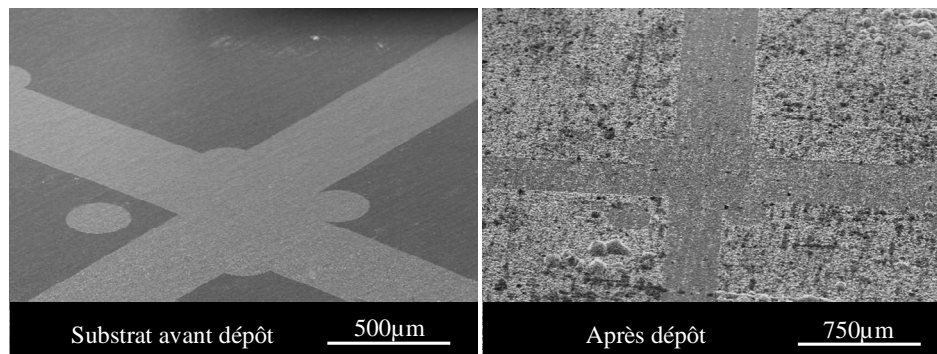


Figure 3-49 : Images MEB de la surface de l'échantillon avant et après dépôt.

Les résultats obtenus par "texturation" laser ou chimique mettent en avant les mécanismes complexes mis en jeu lors du traitement du substrat (ablation ou création d'une couche de surface, modification des espèces chimiques en surface, etc.). Ces observations nécessitent une étude plus approfondie des phénomènes engendrés par le traitement du substrat Ti. Par faute de temps, nous n'avons pas été en mesure d'étudier cette thématique. Nous nous sommes donc tournés vers des substrats wafer texturés.

### 3.4.2. Substrat wafer de silicium

Les wafers de silicium texturés ont été réalisés dans le cadre du projet européen E-Stars par gravure RIE (*Reactive-Ion Etching*) du silicium. Les volumes gravés sont des pyramides à base carrée ou rectangulaire et sont résumées dans le Tableau 3-10. Les gains de capacité attendus par rapport aux substrats plans sont de + 20 % pour les texturations C1 et C2 et + 15 % pour C6.

Texturation		
Type	Taille	Profondeur
C1	40*40 $\mu\text{m}$	30 $\mu\text{m}$
C2	20*20 $\mu\text{m}$	15 $\mu\text{m}$
C6	10*30 $\mu\text{m}$	8 $\mu\text{m}$

Tableau 3-10 : Description des texturations étudiées pour l'électrodépôt en voie hydrothermale.

Une fine couche d'accroche en titane (30 nm) et le collecteur de courant en platine de 500 nm sont déposés par PVD, les images MEB du collecteur en différentes zones de la texturation sont présentées sur la Figure 3-50. Comme attendu, le dépôt est très peu conforme ( $\sim 56\%$  mesuré entre la surface et le fond du motif) mais l'épaisseur en fond de motif (280 nm) reste suffisante pour permettre l'électro-synthèse du  $\text{LiCoO}_2$  sur toutes les zones du motif.

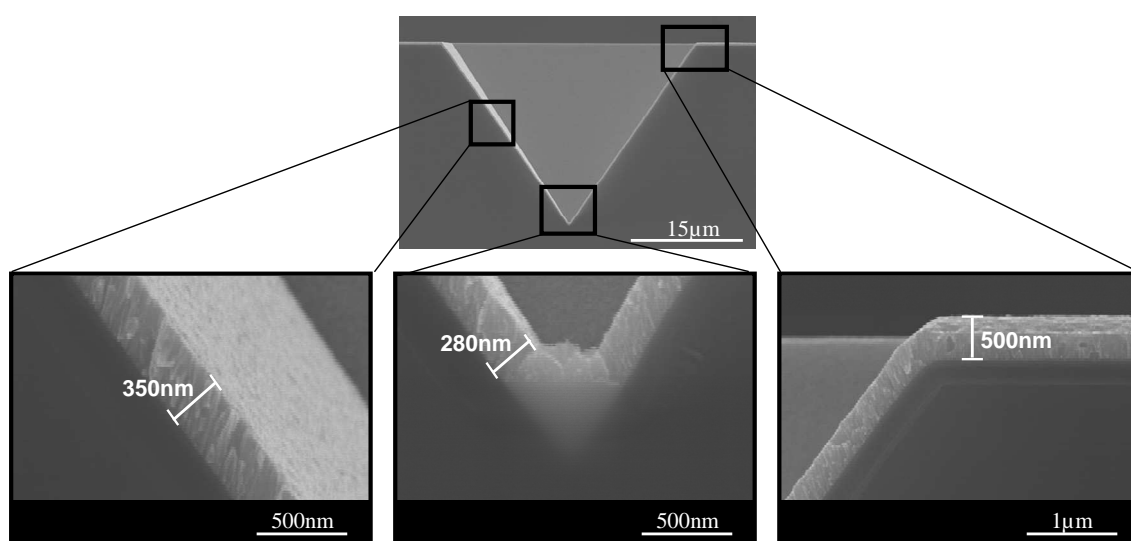


Figure 3-50 : Images MEB du substrat texturé avec un dépôt de collecteur de courant Pt.

La synthèse de films minces a donc été réalisée dans les conditions optimisées B ( $125^\circ\text{C}$ , 1h, 4  $\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{LiOH}$  et 0,5  $\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) avec cependant une densité de courant plus importante ( $3 \text{ mA.cm}^{-2}$ ). Les images MEB des dépôts en surface et en coupe dans les différentes texturations sont présentées sur les Figure 3-51 et Figure 3-52. Elles montrent un dépôt homogène en surface et les images en coupe montrent une grande conformité. Les mesures d'épaisseurs et les différents taux de conformité sont donnés dans le Tableau 3-11. Elles donnent des conformités supérieures à 97 %.

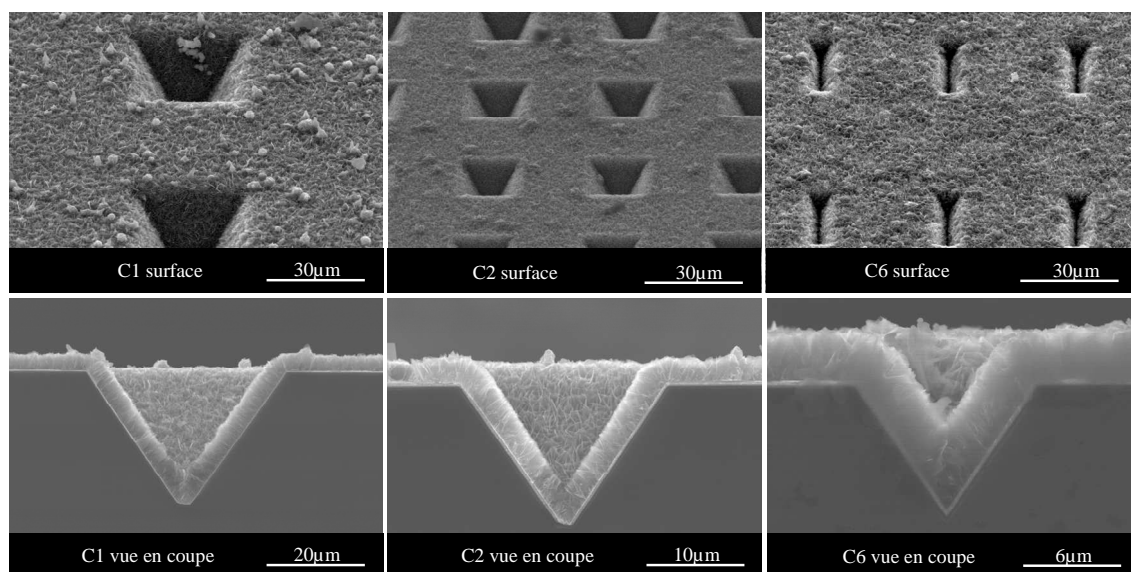


Figure 3-51 : Images MEB en surface et en coupe de films minces déposés sur différents types de texturations.

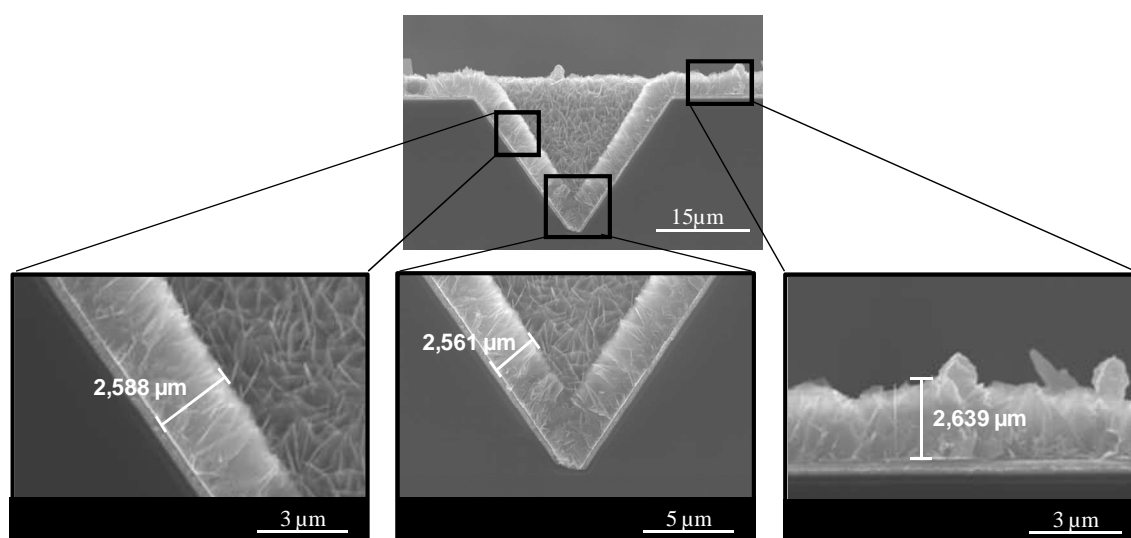


Figure 3-52 : Images MEB du dépôt de  $\text{LiCoO}_2$  sur substrat C2.

Texturation	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )		Conformité
	Surface	Fond	
C1	4,074	3,977	<b>98 %</b>
C2	2,639	2,561	<b>97 %</b>
C6	3,183	3,103	<b>97 %</b>

Tableau 3-11 : Taux de conformité obtenus dans les différentes texturations par électrodépôt en conditions hydrothermales.



## 4. Étude de micro-accumulateurs tout solide

Des micro-accumulateurs tout solide ont été réalisés sur substrat plan en configuration "lithium free", c'est-à-dire un empilement  $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Ti}$  où le matériau d'électrode négative, en l'occurrence le lithium, est formé *in-situ* lors du cyclage. L'empilement est constitué d'un substrat wafer silicium, d'une couche isolante  $\text{SiO}_x$ , d'une couche barrière  $\text{TiN}$ , d'un collecteur de courant Pt, du  $\text{LiCoO}_2$  électrodéposé, d'une couche de LiPON et d'un collecteur de courant Ti.

### 4.1. Étude sur substrat plan

L'empilement complet a été réalisé sur substrat plan. L'image MEB en coupe du dépôt est présentée sur la Figure 3-53. La couche de LiPON est bien déposée et adhérente sur le film de  $\text{LiCoO}_2$ . Cependant, tous les micro-accumulateurs réalisés se sont avérés être en court-circuit. Ceci peut être dû à la présence, en surface du dépôt de  $\text{LiCoO}_2$ , d'importantes irrégularités qui ne sont pas correctement recouvertes par l'électrolyte solide. Ainsi, lors du dépôt du collecteur Ti, celui-ci se trouve directement en contact avec le  $\text{LiCoO}_2$ .

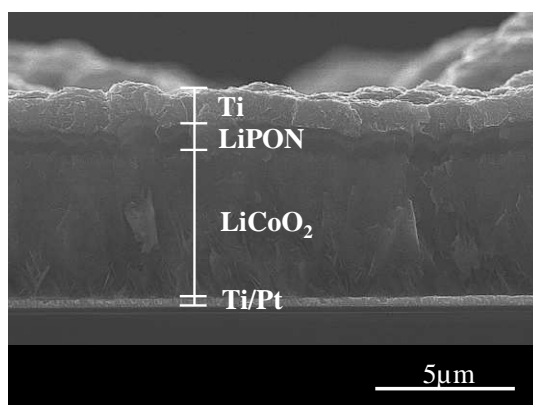


Figure 3-53 : Image MEB en coupe d'un empilement tout solide  $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Ti}$ .

Ceci montre l'importance d'obtenir des films de  $\text{LiCoO}_2$  les plus homogènes possibles, notamment au niveau de la morphologie de surface puisque l'électrolyte solide (LiPON) doit s'appuyer sur cette surface active. Toute irrégularité, aspérité ou accident en surface du dépôt de  $\text{LiCoO}_2$  engendre la même inhomogénéité dans la couche suivante et provoque ainsi des dommages à l'ensemble du micro-accumulateur tout solide.

### 4.2. Étude sur substrat texturé

Les mêmes empilements ont été réalisés sur substrat texturé C1. Les images MEB en coupe d'un micro-accumulateur sont présentées sur la Figure 3-54 et les mesures d'épaisseur des différentes couches en surface et en fond de motif sont présentées dans le Tableau 3-12. Comme attendu, le dépôt de  $\text{LiCoO}_2$  présente une très bonne conformité de 96 %. Cependant, le dépôt de LiPON présente une très faible conformité (30 %). Le film est beaucoup plus fin en fond de motif qu'en surface avec des discontinuités par endroits. Ces discontinuités induisent une mise en court-circuit de l'accumulateur lors du dépôt du

collecteur de courant. Ce dernier présente aussi une mauvaise conformité de 56 % mais reste cependant relativement couvrant (pas de discontinuité observée).

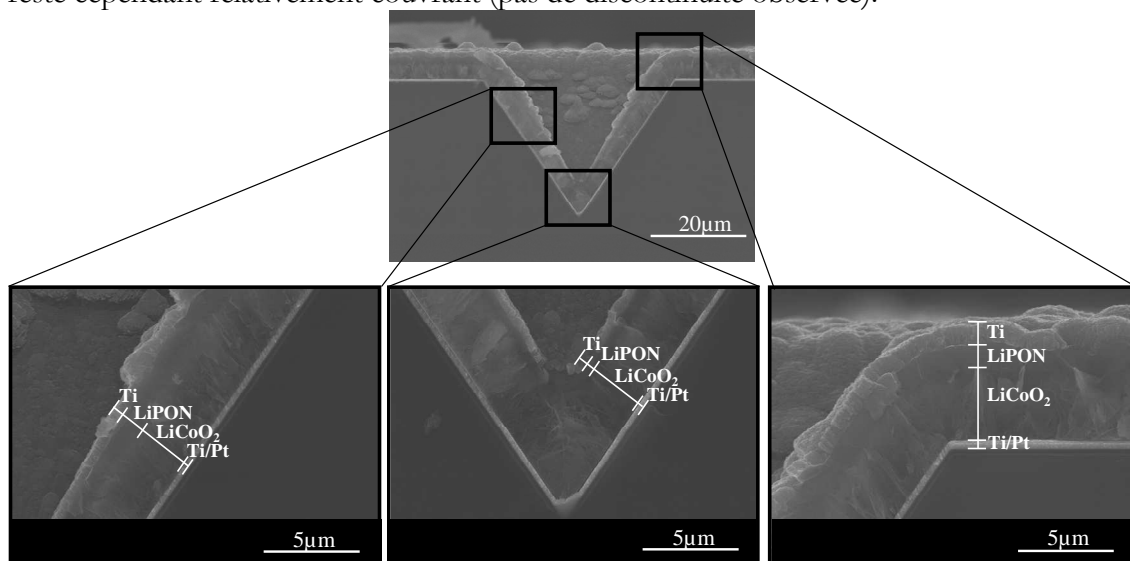


Figure 3-54 : Images MEB en coupe d'un empilement tout solide "lithium free".

Matériau	Épaisseur (μm)		Conformité
	Surface	Fond	
LiCoO <sub>2</sub>	3,211	3,067	96 %
LiPON	1,472	0,442	30 %
Ti	1,104	0,613	56 %

Tableau 3-12 : Conformité des différentes couches d'un empilement "lithium free" déposé sur un substrat texturé C1.

Ces dernières observations mettent en évidence la difficulté d'obtenir des micro-accumulateurs tout solide opérationnels en architecture 3D avec les méthodes de dépôt classiques où la conformité et le recouvrement ne sont plus forcément assurés. Encore une fois, la technique de dépôt par électrodépôt en conditions hydrothermales présentée dans ce manuscrit apparaît comme très prometteuse pour ces nouvelles architectures.

## 5. Conclusions sur la synthèse par électrodépôt en conditions hydrothermales

Une étude qualitative des diagrammes potentiel-pH avec l'approximation  $a_i=c_i$  a permis de mettre en évidence l'évolution de la stabilité des ions bicobaltites  $\text{HCoO}_2^-$ , solubles aux pH fortement alcalins. Ainsi une augmentation de la température, malgré la modification de l'échelle de pH, et une diminution de la concentration en espèces cobalt tendent à stabiliser l'ion bicobaltite  $\text{HCoO}_2^-$  à de plus faibles valeurs de pH. Le mécanisme de synthèse des films de  $\text{LiCoO}_2$  est basé sur des étapes d'oxydation/précipitation à partir de cet ion  $\text{HCoO}_2^-$ . La nécessité d'opérer dans des conditions hydrothermales pour la synthèse du  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  a été démontrée puisque les dépôts électrolytiques sur un feuillard de titane à température ambiante et à 80°C mènent tous deux majoritairement à la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Les dépôts en conditions hydrothermales ont été réalisés dans une enceinte autoclave thermo-régulée. À l'équilibre thermique, cette enceinte atteint les pressions de vapeur saturante correspondant aux différentes températures (aucune ébullition n'a lieu durant la synthèse) et l'électrolyte est principalement renouvelé à la surface du substrat par convection sous l'effet de gradients thermiques. Une cellule de dépôt performante a été conçue pour permettre une meilleure reproductibilité des conditions de synthèse.

L'influence des paramètres de dépôt (temps, espacement entre les électrodes, densité de courant, température, etc.) a été évaluée et leurs valeurs optimales ont été déterminées sur un substrat en feuillard de titane, le but étant de limiter l'alcalinité de la solution et la concentration en précurseur de cobalt. Un matériau  $\text{LiCoO}_2$   $R\bar{3}m$  bien cristallisé est obtenu par cette voie de synthèse à des températures basses, à partir de 125°C, sans nécessité de recuit thermique après le dépôt. Le film formé présente une morphologie de type colonnaire avec des épaisseurs allant de 500 nm à plusieurs microns selon les conditions de dépôt. Les vitesses de dépôt (entre 10 et 300 nm.mn<sup>-1</sup>) sont ici beaucoup plus rapides qu'avec les techniques classiques de type PVD, CVD, etc. Des impuretés de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , probablement formées elles aussi à partir de l'ion bicobaltite pendant la phase de refroidissement, sont souvent présentes et se localisent préférentiellement sur des irrégularités en surface.

D'autre part, compte tenu de la complexité de cette voie de synthèse, de nombreux points n'ont pu être éclaircis au cours de ce travail. Des expériences complémentaires doivent être menées pour mettre en évidence les mécanismes de formation du  $\text{LiCoO}_2$  et du  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Des modifications de l'enceinte de dépôt sont nécessaires pour pouvoir réaliser des caractérisations plus approfondies. Un premier exemple serait la possibilité de prélever une petite quantité d'électrolyte au cours de la synthèse (lors de la montée ou la descente en température, lors du passage du courant, etc.) pour réaliser un suivi de l'évolution de la composition de l'électrolyte par spectroscopie d'absorption ou d'émission par exemple. Un deuxième point serait d'imaginer un dispositif permettant de sortir le substrat de l'électrolyte dès la fin du passage du courant afin de confirmer que le dépôt d'impuretés de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a bien lieu lors de l'étape de refroidissement du système. D'autres améliorations telles que l'intégration d'une électrode de référence seraient aussi à prévoir.

Ces essais ont permis de mettre en évidence deux conditions de synthèse optimales : les conditions A ( $175^{\circ}\text{C}$ ,  $1\text{ mA.cm}^{-2}$ , 1h,  $1\text{ mol.L}^{-1}\text{ LiOH}$ ,  $0,1\text{ mol.L}^{-1}\text{ Co(NO}_3)_2$ ) et les conditions B ( $125^{\circ}\text{C}$ ,  $1\text{ mA.cm}^{-2}$ , 1h,  $4\text{ mol.L}^{-1}\text{ LiOH}$ ,  $0,5\text{ mol.L}^{-1}\text{ Co(NO}_3)_2$ ). Les films synthétisés dans ces conditions se sont avérés tous deux très performants électrochimiquement, en électrolyte liquide, avec une très bonne tenue en cyclage (perte de capacité inférieure à 5 % sur 100 cycles).

Compte tenu des très bons résultats obtenus sur feuillard Ti, la méthode de synthèse a été transférée sur un substrat Si/SiO<sub>x</sub>/Ti/Pt protégé de la solution électrolytique par une fine couche de Parylène®. Les conditions A, optimales sur feuillard Ti, se sont avérées trop agressives pour ce type de substrat avec l'attaque du wafer de silicium et la formation de silicate de lithium. Les conditions B ont en revanche permis le dépôt d'un film de  $5\text{ }\mu\text{m}$  de LiCoO<sub>2</sub>  $R\bar{3}m$  uniforme sur toute la surface du substrat.

La méthode de synthèse a ensuite été transférée sur des wafers de silicium texturés. Elle s'est avérée très efficace pour déposer des films de LiCoO<sub>2</sub> conformes sur des texturations à faible facteur de forme telles que des pyramides à base carrée ou rectangulaire. Les taux de conformité, entre le fond des motifs et la surface, atteints par cette voie de synthèse sont élevés : de l'ordre de 98 %.

Malgré la bonne régularité des films synthétisés par électrodépôt en conditions hydrothermales, il n'a pas été possible de réaliser des empilements tout solide fonctionnels. En effet, la rugosité de la surface des dépôts, qui peut être localement importante, reste un obstacle à un recouvrement parfait par l'électrolyte solide déposé actuellement par pulvérisation cathodique. Il conduit à la mise en court-circuit des empilements tout solide réalisés, tant en configuration planaire qu'en configuration texturée. Un travail supplémentaire sera nécessaire pour accéder à des dispositifs tout solide fonctionnels visant soit l'optimisation de l'état de surface de LiCoO<sub>2</sub> pour le rendre compatible avec un dépôt de type PVD, soit la recherche d'un mode de dépôt (chimique) conforme pour l'électrolyte solide sur des couches rugueuses ou des substrats texturés.

## Bibliographie

- [1] M. Paunovic and M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. 2<sup>nd</sup> ed, ed. Wiley. 2006.
- [2] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, ed. Gauthier-Villars. 1963. 644.
- [3] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics* 72<sup>nd</sup> ed, ed. C. Press. 1991.
- [4] J. Chivot, L. Mendoza, C. Mansour, T. Pauporté and M. Cassir, New insight in the behaviour of Co- $\text{H}_2\text{O}$  system at 25-150 °C, based on revised Pourbaix diagrams, *Corrosion Science*, **50**(1) 62-69, (2008).
- [5] J.-H. Lee, K.-S. Han, B.-J. Lee, S.-I. Seo and M. Yoshimura, Fabrication of  $\text{LiCoO}_2$  films for lithium rechargeable microbattery in an aqueous solution by electrochemical reflux method, *Electrochimica Acta*, **50**(2-3) 467-471, (2004).
- [6] K.-S. Han, S.-W. Song, S. Tsurimoto, H. Fujita, I. Sasagawa, K.-H. Choi, H.-K. Kang and M. Yoshimura, Soft Solution Processing for direct fabrication of  $\text{LiMO}_2$  (M=Ni and Co) film, *Solid State Ionics*, **151**(1-4) 11-18, (2002).
- [7] *JCPDS Card*. n°00-050-0653.
- [8] Y. Tao, Z. Chen, B. Zhu and W. Huang, Preparation of preferred oriented  $\text{LiCoO}_2$  thin films by soft solution processing, *Solid State Ionics*, **161**(1-2) 187-192, (2003).
- [9] S. Tintignac, Thèse de doctorat, *Etude structurale et électrochimique de films de  $\text{LiCoO}_2$  préparés par pulvérisation cathodique: application aux microaccumulateurs tout solide*, Université Paris Est, (2008).
- [10] *JCPDS Card*. n°01-076-7878.
- [11] *JCPDS Card*. n°01-076-3173.





## - Conclusion générale -

Les techniques de dépôt sous vide classiques de type PVD ne permettant pas de réaliser des films conformes sur des substrats texturés, l'objectif de ce travail de thèse a été de développer de nouvelles voies de dépôt compatibles avec ces architectures 3D. Nous nous sommes orientés vers deux voies de dépôt chimique : la synthèse sol-gel et l'électrodépôt en conditions hydrothermales.

La voie sol-gel est déjà très largement utilisée pour la synthèse de poudres fines de  $\text{LiCoO}_2$ . La formulation du sol et les paramètres de traitement thermique ont donc été optimisés en synthétisant des poudres de ce matériau. Les précurseurs choisis ici sont des acétates de lithium et de cobalt mélangés dans l'eau (ou l'éthylène glycol) avec un agent chélatant jusqu'alors peu rapporté dans la littérature : l'acide acrylique. Les résultats ont montré l'obtention d'une phase  $\text{LiCoO}_2$  rhomboédrique pure après un traitement thermique à  $700^\circ\text{C}$ . En dessous de cette température, le matériau obtenu contient les deux variétés cubique et rhomboédrique. À  $600^\circ\text{C}$ , la spectroscopie Raman permet de montrer que le matériau contient uniquement 10 % de phase cubique ce qui lui permet de développer de bonnes performances électrochimiques. Cette température de recuit a donc été retenue pour la synthèse des films minces.

Une étude a ensuite été menée afin d'optimiser le substrat (ensemble wafer, couche d'isolation électrique, couche d'accroche, collecteur de courant) pour qu'il résiste au mieux au traitement thermique tout en conservant une bonne adhésion du collecteur de courant sur le wafer. L'empilement choisi a été un wafer de silicium  $\text{Si}/\text{SiO}_x$  recouvert de 20 nm de Ti et 270 nm de Pt. Des films minces ont donc été réalisés par étalement du gel sur ce substrat. Ces essais ont mis en avant les problématiques de mouillabilité et de densification liées à ce type de synthèse. Un procédé de dépôt multicouches a donc été utilisé pour densifier le film obtenu. Cependant, avec 56 % de taux de vide, la densité des films déposés reste largement insuffisante. De ce fait, les empilements tout solide intégrant ces dépôts n'étaient pas fonctionnels. Les essais menés sur des substrats texturés n'ont pas été concluants puisque le film ne pénétrait pas dans les motifs.

Par ailleurs, cette voie sol-gel permet de synthétiser aisément une poudre de  $\text{LiCoO}_2$  présentant une phase cubique pure et bien cristallisée pour des traitements thermiques à  $400^\circ\text{C}$ . Une étude annexe, en marge de notre thématique, a donc été débutée afin d'éclaircir le mécanisme mis en jeu lors du cyclage de ce matériau. Les différentes analyses réalisées (diffraction RX, spectroscopie Raman et XPS) ont permis de mettre en évidence la formation de deux phases distinctes de conductivités très différentes lors de l'insertion électrochimique du lithium. Des analyses TEM et par spectroscopie d'impédance sont actuellement en cours pour confirmer ces hypothèses.

Cette voie sol-gel s'est donc montrée très intéressante pour la synthèse de poudres fines de  $\text{LiCoO}_2$  à basse température (entre 600 et  $700^\circ\text{C}$ ) sans nécessiter de broyage. Cependant, les dépôts par étalement n'ont pas permis la réalisation de films denses. D'autres méthodes de dépôt telles que la pulvérisation semblent plus adaptées pour la réalisation de films



minces. Une étude est actuellement en cours dans notre laboratoire sur ce type de technique.

La voie de synthèse par électrodépôt en conditions hydrothermales est quant à elle beaucoup plus atypique. En effet, peu de travaux ont été menés sur le dépôt de films minces de  $\text{LiCoO}_2$  par cette technique. Nous avons donc commencé par une étude théorique du diagramme potentiel-pH afin de déterminer les conditions d'existence et de stabilité des espèces solubles pouvant être impliquées dans la synthèse. Les résultats montrent que l'ion bicobaltite  $\text{HCoO}_2^-$  est stable dans nos conditions de synthèse (pH fortement alcalin). Son domaine de solubilité augmente avec la température et la diminution de la concentration en espèces cobalt. La solution électrolytique est donc composée de nitrate de cobalt et d'hydroxyde de lithium très concentré pour obtenir un milieu fortement alcalin. Une cellule de dépôt a été conçue afin d'améliorer la reproductibilité de la synthèse, notamment l'espacement entre les électrodes.

Dans un premier temps, l'influence des différents paramètres de synthèse a été évaluée par dépôt de films de  $\text{LiCoO}_2$  sur un substrat titane. La vitesse de dépôt, selon les paramètres utilisés, varie de 10 à 300  $\text{nm.mn}^{-1}$  ce qui est beaucoup plus rapide que les techniques de dépôt sous vide classiques (environ 10  $\text{nm.mn}^{-1}$ ). D'autre part, un matériau  $\text{LiCoO}_2$  rhomboédrique pur et bien cristallisé est obtenu sans nécessiter de recuit ultérieur et ce dès 125°C. Les films ainsi synthétisés présentent de très bonnes propriétés électrochimiques.

Deux conditions de synthèse optimisées ont pu être mises en évidence : les conditions A (175°C, 1  $\text{mA.cm}^{-2}$ , 1h, 1  $\text{mol.L}^{-1}$  LiOH, 0,1  $\text{mol.L}^{-1}$   $\text{Co(NO}_3)_2$ ) et les conditions B (125°C, 1  $\text{mA.cm}^{-2}$ , 1h, 4  $\text{mol.L}^{-1}$  LiOH, 0,5  $\text{mol.L}^{-1}$   $\text{Co(NO}_3)_2$ ).

Compte tenu des très bons résultats obtenus sur substrat titane, le procédé de dépôt a été transféré sur des wafers de silicium Si/SiO<sub>x</sub>/Ti/Pt, protégés de la solution électrolytique par une fine couche de Parylène®. Les conditions B permettent d'obtenir des films denses d'environ 5  $\mu\text{m}$  déposés de façon uniforme sur toute la surface du substrat. La bonne uniformité des films obtenue sur substrats plans nous a permis d'utiliser cette technique de synthèse sur des substrats texturés. Réalisés dans le cadre du projet européen E-Stars, ils sont constitués de motifs pyramidaux d'une dizaine de microns de profondeur. Les tests sur les différents types de texturation ont montré une grande conformité des films déposés par électrodépôt en voie hydrothermale. En effet, la différence d'épaisseur entre la surface et le fond du motif est inférieure à 3 %.

Toutefois, les essais d'intégration de nos dépôts en cellule tout solide se sont avérés infructueux puisque tous les modules étaient en court-circuit. Nous supposons que quelques aspérités de surface résiduelles ont pu empêcher le bon recouvrement de l'électrode positive par le LiPON, créant ainsi un point de contact avec le collecteur de courant de l'électrode négative. D'autre part, comme précédemment mentionné, pour les substrats texturés le dépôt par PVD du LiPON ne permet pas d'atteindre de bonnes conformités et l'électrolyte solide ne semble pas uniformément présent en fond de motif.

D'autre part, des expériences complémentaires doivent être menées afin de mettre en évidence les différents mécanismes de formation du  $\text{LiCoO}_2$  et du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  comme le suivi de la composition de l'électrolyte au cours du dépôt ou le retrait du substrat hors de la solution dès l'arrêt du courant.

Ce travail de thèse a donc mis en évidence deux points importants. Le premier est l'intérêt de la synthèse sol-gel pour la production de poudres fines et bien cristallisées. Cependant, cette méthode ne semble pas adaptée à la réalisation de films denses. La seconde voie de dépôt, en revanche, s'est avérée très prometteuse. En effet, l'électrodépôt en conditions hydrothermales permet la synthèse de films de  $\text{LiCoO}_2$  rhomboédrique à des températures relativement basses, à partir de  $125^\circ\text{C}$ . D'autre part, les vitesses de dépôt sont très élevées ce qui représente un avantage non négligeable pour la réalisation de films épais. Cette technique permet en outre de déposer le matériau de façon conforme sur des substrats texturés ce qui laisse entrevoir la possibilité d'obtenir des architectures d'accumulateurs tridimensionnelles.

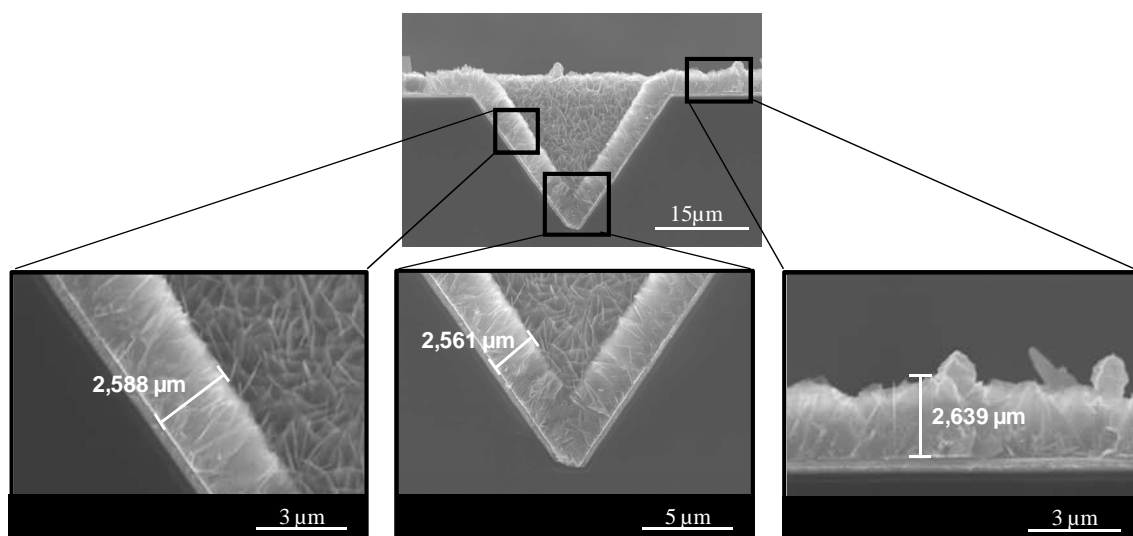


Figure C-1 : Observation MEB d'un dépôt conforme d'une couche de  $\text{LiCoO}_2$  déposée par électrodépôt en conditions hydrothermales sur un substrat texturé.

Cependant, même si nous avons atteint notre objectif en réalisant des dépôts de  $\text{LiCoO}_2$  conformes sur des substrats texturés en 3D, les essais d'intégration dans des dispositifs tout solide n'ont pas été concluants. Cela met en exergue ce qui est le point clé pour la réalisation de la future génération de micro-accumulateurs : l'électrolyte solide. En effet, le prochain obstacle pour la réalisation de dispositifs 3D fonctionnels est la mise au point d'une technique de dépôt de l'électrolyte permettant d'obtenir des films conformes, quelle que soit la rugosité ou la texturation sur laquelle ils sont déposés. Nous pouvons aussi imaginer que cette problématique pourra se résoudre par le développement de nouveaux électrolytes qui ne seraient pas nécessairement solides mais sous forme de gels très visqueux afin de mieux se conformer aux texturations.

Une fois ces verrous levés, de nouvelles applications pour les micro-accumulateurs tout solide de haute capacité surfacique pourront voir le jour.



## **- Annexes -**

### **Sommaire**

---

1. Diffraction des Rayons X.....	195
2. Spectroscopies .....	197
2.1. Spectroscopie XPS .....	197
2.2. Spectroscopies de vibration .....	198
3. Mesure d'angle de goutte.....	201
4. Mesure de viscosité: rhéomètre rotatif.....	202
Bibliographie .....	204

---



Les principales techniques d'analyses utilisées au cours de ce travail de thèse sont présentées dans ces annexes. Dans une première partie va être présentée la diffraction des rayons X. La seconde partie présentera les différentes techniques de spectroscopie, à savoir la spectroscopie XPS et les spectroscopies vibrationnelles Infrarouge et Raman. Les deux dernières parties présenteront les méthodes de mesures d'angle de goutte et le viscosimètre rotatif.

## 1. Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X consiste à observer l'interaction des rayons X avec la matière. Lors du bombardement de la matière par les rayons X, un rayonnement est émis dans toutes les directions avec des ondes de même phase et de même longueur d'onde. Cette diffusion entraîne des interférences entre les ondes cohérentes diffusées par chaque plan atomique formant ainsi une onde diffractée dont les caractéristiques dépendent de la structure cristalline de la matière.

L'orientation du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg. Par trigonométrie et en considérant plusieurs plans réticulaires parallèles d'indices de Miller  $hkl$  comme décrits sur la Figure A-2 ( $d_{hkl}$ , la distance interplanaire (distance réticulaire),  $\lambda$  la longueur d'onde et  $n$ , un entier représentant l'ordre de diffraction), les relations suivantes sont obtenues :

$$AB + BC = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (A.1)$$

$$AB + BC = n\lambda \quad (A.2)$$

D'où la relation de Bragg:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (A.3)$$

Cette relation va permettre, à l'aide de la direction des faisceaux diffractés, de déterminer les paramètres du réseau cristallin.

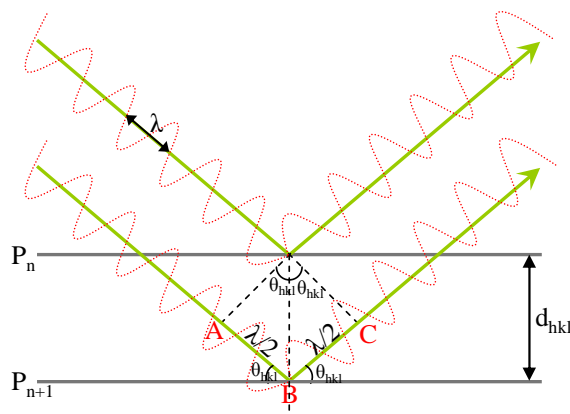


Figure A-2 : Schéma de principe de diffraction expliquant la loi de Bragg.

Les diffractogrammes présentés dans ce manuscrit ont été réalisés sur deux types de diffractomètres : un Siemens D5000 en incidence rasante et un Brüker D8 Advance en montage Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ . Ils sont tous les deux équipés d'un tube à rayons X avec une anticathode en cuivre.

Sur le diffractomètre D5000, le tube et l'échantillon sont fixes et forment un faible angle  $\alpha$  de 1 à 2° et le détecteur est mobile (mode "detector scan") (Figure A-3). Ainsi, le rayon incident est diffracté par des plans  $hkl$  de plus en plus inclinés avec un volume d'analyse

toujours constant et de faible profondeur. Ce type de montage est donc préféré pour l'analyse de films minces. Le diffractomètre D5000 est muni d'un monochromateur pour soustraire les raies  $K\beta$  du cuivre et limiter les effets de fluorescence de certains matériaux comme le cobalt.

Sur le diffractomètre D8, le tube est toujours fixe mais l'échantillon et le détecteur sont tous les deux mobiles (Figure A-4). Lorsque l'échantillon se déplace d'un angle  $\theta$ , le détecteur bouge d'un angle  $2\theta$  pour conserver un faisceau focalisé sur toute la course du détecteur. Dans cette configuration, ce sont les plans parallèles à la surface qui diffractent. Le volume analysé est ici aussi toujours constant mais avec une profondeur d'analyse de plus en plus importante lorsque les angles augmentent. Le diffractomètre D8 est équipé d'un détecteur rapide LynxEye. Sa configuration ne permettant pas d'utiliser un monochromateur, celui-ci est donc remplacé par un filtre nickel qui minimise les raies  $K\beta$  du cuivre mais pas la fluorescence pour les matériaux à base cobalt. La discrimination en énergie du détecteur a donc été optimisée pour limiter l'intensité de cette fluorescence. Dans les deux cas, l'échantillon peut se présenter sous la forme d'une plaque solide ou d'une poudre placée dans une coupelle et aplanie.

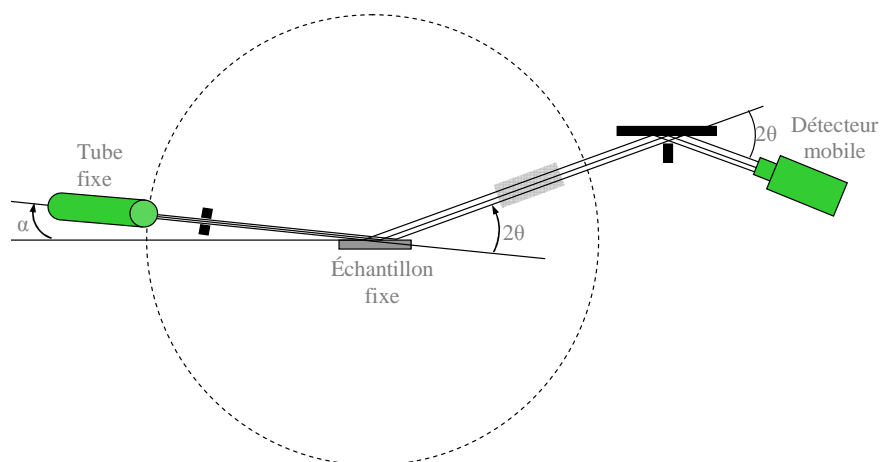


Figure A-3 : Schéma de principe du montage du diffractomètre Siemens D5000 en incidence rasante.

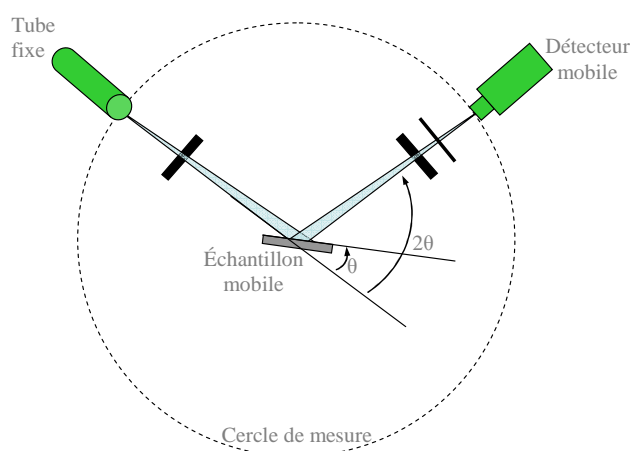


Figure A-4 : Schéma de principe du montage du diffractomètre Brüker D8 en  $\theta$ - $2\theta$ .

## 2. Spectroscopies

### 2.1. Spectroscopie XPS

La spectroscopie XPS (X-Ray photoelectron spectroscopy), anciennement appelée ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) a été mise au point à l'Université d'Uppsala dans les années 1960. Cette technique est basée sur le phénomène de photoémission (Figure A-5a). Le rayonnement provoque l'éjection d'un électron de cœur d'énergie cinétique  $E_c$ . L'atome va ensuite se désexciter en éjectant un électron d'un niveau lié : c'est l'émission Auger. Les bandes visibles en XPS sont donc dépendantes de l'énergie incidente  $h\nu$  alors que les bandes visibles en spectroscopie Auger sont indépendantes du rayon incident.

L'énergie cinétique de l'électron de cœur éjecté est donnée par la relation d'Einstein :

$$h\nu = E_{\text{liaison}} + E_{\text{cinétique}} + \Phi \quad (\text{A.4})$$

Avec,  $h$ , la constante de Planck,

$\nu$ , la fréquence du rayon incident,

$\Phi$ , fonction de l'appareillage.

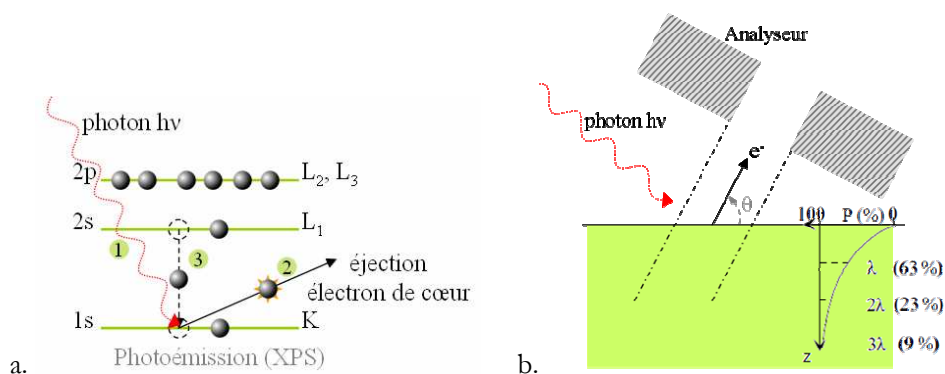


Figure A-5 : Schéma de principe de la photoémission pour la spectroscopie XPS (a), évolution du signal en fonction de la profondeur d'échantillon (b) d'après [1].

La mesure de l'énergie cinétique va permettre de déduire l'énergie de liaison. Celle-ci permet la reconnaissance élémentaire. Les énergies de liaison des niveaux de cœur sont sensibles à l'environnement chimique de l'atome, ce phénomène est appelé "déplacement chimique". Il se traduit par des variations d'énergie de liaison qui peuvent alors être interprétées en termes de changements d'état électronique, de nature des liaisons chimiques et de variation de degrés d'oxydation.

À côté des pics principaux, il existe des pics satellites provenant d'une ionisation secondaire de l'atome. Suite à l'éjection d'un électron de cœur, les électrons de valence se réorganisent et peuvent être excités vers un niveau lié. Ces pics satellites sont caractéristiques du degré d'oxydation de l'élément analysé.

Lors du transfert de l'électron vers la surface de l'échantillon, il peut subir des interactions inélastiques avec la matière qui se traduisent par l'existence d'un libre parcours moyen. Celui-ci dépend de l'énergie cinétique de l'électron de cœur éjecté et des propriétés du matériau analysé (composition, densité, etc.). L'intensité du signal XPS (Figure A-5b) est



donc dépendante du libre parcours moyen et suit une loi d'absorption exponentielle telle que :

$$I(x) = I_0 \exp\left(\frac{-x}{\lambda}\right) \quad (\text{A.5})$$

Avec,  $x$ , la profondeur analysée,  
 $\lambda$ , le libre parcours moyen.

Le libre parcours moyen, de l'ordre de 1 à 5 nm, joue un rôle majeur sur la profondeur d'échantillon analysée. Il a été montré que 98 % du signal analysé provient d'une profondeur d'échantillon inférieure à  $3 \lambda \sin(\theta)$ . De ce fait, la spectroscopie XPS entre dans la catégorie des analyses de surface.

## 2.2. Spectroscopies de vibration

### 2.2.1. Principe

Les spectroscopies Infrarouge et Raman sont basées sur l'analyse des modes de vibration des molécules: les modes d'élongation et de déformation (Figure A-6). Les modes d'élongation symétrique ou antisymétrique font intervenir des variations de longueur de liaison alors que les modes de déformation modifient, à longueurs égales, l'angle entre ces liaisons. Les fréquences de vibration dépendent des atomes mis en jeu et du type de liaison considérée. Les modes de vibration et leur fréquence associée permettent ainsi l'identification des différentes liaisons chimiques.

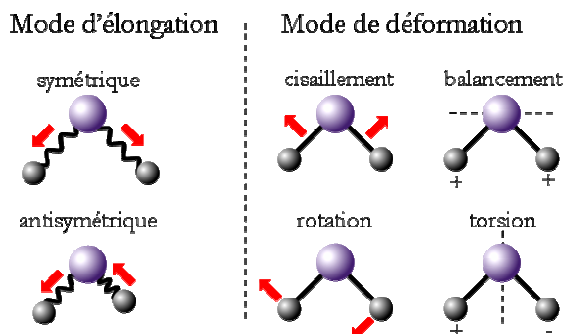


Figure A-6 : Mode de vibration d'une molécule CH<sub>2</sub>.

En spectroscopie de vibration, la notion de nombre d'onde est introduite et définie par:

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} \quad (\text{A-6})$$

Avec,  $c$ , la célérité,  
 $\lambda$ , la longueur d'onde du signal,  
 $\nu$ , la fréquence du signal.

L'analyse vibrationnelle d'une molécule c'est-à-dire le dénombrement et l'activité des modes de vibration en Infrarouge et en Raman peut être déterminée par l'étude des groupes de symétrie. Lorsque la molécule possède un centre de symétrie, aucune vibration commune

n'existe entre l'Infrarouge et le Raman : c'est la règle de mutuelle exclusion. Ainsi, les modes de vibration symétriques (indice *g* pour *gerade*) seront actifs en Raman et les modes antisymétriques (indice *u* pour *ungerade*) seront visibles en Infrarouge. D'autre part, si au moins l'un des axes de symétrie est d'ordre supérieur à deux, des modes dégénérés apparaissent. Une dégénérescence double, symbolisée par E, ou une dégénérescence triple, symbolisée par F, signifie que deux (ou trois) modes sont confondus en une seule raie. La désignation A ( $A_{1g}$ ,  $A_1$ , etc.) fait quant à elle référence à des vibrations totalement symétriques qui sont toujours actives en Raman.

### 2.2.2. Spectroscopie Infrarouge

Le rayonnement Infrarouge se situe dans la gamme  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  ce qui correspond à la même gamme de fréquence que les vibrations des molécules. Ainsi, l'absorption IR a lieu lorsque l'énergie du photon incident correspond à la différence d'énergie entre les deux états de la molécule : c'est l'effet de résonance (Figure A-7). La molécule absorbe ainsi le rayonnement de même fréquence que ses fréquences de vibration harmoniques et la lumière non absorbée est transmise au détecteur. D'autre part, seuls les modes de vibration induisant une variation du moment dipolaire de la molécule sont visibles en Infrarouge.

Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence  $\nu$  qui dépend du type de liaison (plus la liaison est forte, plus la fréquence est élevée) et du type d'atome impliqué dans la liaison (plus les atomes sont lourds, plus la fréquence de vibration est faible). D'autre part, l'intensité des bandes de vibration augmente avec le nombre de groupes du même type présents dans l'échantillon, la valeur du moment dipolaire du groupement fonctionnel et la variation du moment dipolaire lors de la vibration.

Les bandes correspondant aux modes d'élongation se situent dans la région  $4000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  alors que les modes de déformation se retrouvent principalement dans la région  $2000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ .

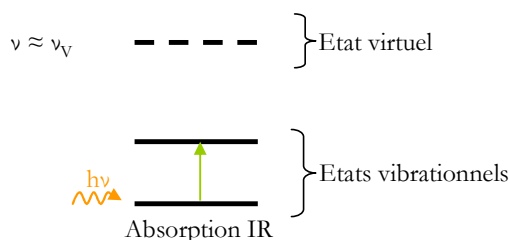


Figure A-7 : Interaction photon-matière dans le cas de l'Infrarouge.

Les spectres Infrarouge présentés dans ce manuscrit ont été réalisés avec un spectromètre d'absorption Thermo Nicolet FT-IR Nexus 870. Les spectres de poudres ont été obtenus en broyant et en pressant 1 % en masse de bromure de potassium KBr avec le matériau à analyser de manière à former des pastilles très fines.

### 2.2.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman quant à elle met en jeu un phénomène de diffusion. Le photon incident n'est plus en résonance avec la molécule et l'interaction a lieu en passant par un niveau d'excitation virtuel (Figure A-8). Lorsque la diffusion a lieu sans modification de l'état énergétique de la molécule, le photon est diffusé élastiquement, c'est-à-dire que la molécule revient dans son état initial. Le rayonnement diffusé présente la même énergie et donc la même fréquence que le photon incident : c'est la diffusion Rayleigh. Cependant, dans certains cas (environ 1 sur  $10^7$  [2]), le photon est diffusé inélastiquement et un mouvement de vibration a lieu. Un transfert d'énergie se produit entre le photon incident et la molécule : c'est l'effet Raman. Dans le cas où la molécule passe dans un niveau d'énergie supérieur, le photon diffusé possède une énergie inférieure au photon incident : c'est la diffusion Raman-Stokes. À l'inverse, lorsque la molécule passe dans un état d'énergie inférieur, le photon diffusé possède une énergie supérieure au photon incident : c'est la diffusion Raman Anti-Stokes. Ces diffusions induisent une variation de la polarisabilité de la molécule.

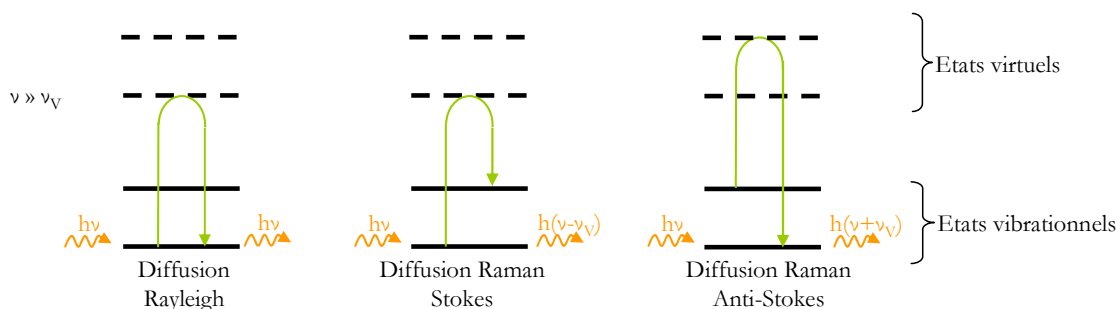


Figure A-8 : Interaction photon-matière dans le cas  $\nu \gg \nu_V$ .

Le spectre Raman rapporte l'intensité de la diffusion Raman en fonction de la variation de fréquence entre le photon incident et le photon diffusé : c'est le déplacement Raman (Figure A-9). Ainsi, le déplacement Raman est indépendant de la fréquence du rayonnement incident. Le cas de diffusion Stokes, passage par un état virtuel de plus basse énergie, est beaucoup plus fréquent que la diffusion Anti-Stokes, les raies Raman-Stokes seront donc beaucoup plus intenses que les raies Raman Anti-Stokes.

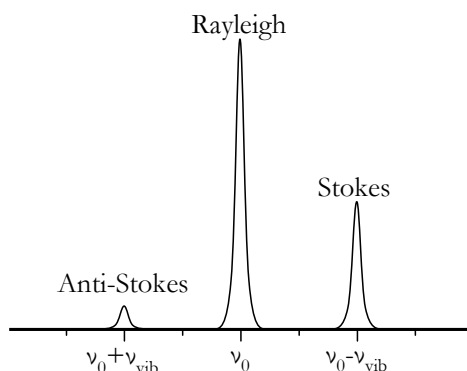


Figure A-9 : Diffusion Raman et Rayleigh à une fréquence d'excitation de  $\nu_0$  et une fréquence de vibration de la molécule de  $\nu_{vib}$ .

Les spectres Raman présentés dans ce manuscrit ont été réalisés avec un microspectromètre Raman LaBRAM HR 800 (Jobin-Yvon-Horiba) équipé de filtres et d'une détection de signal Spex CCD refroidi par effet Peltier à 200 K. La source lumineuse est un laser He:Ne (632,8 nm) avec une puissance optimisée par des filtres optiques entre 0,2 et 0,5 mW pour éviter l'échauffement de l'échantillon. Les spectres ont été enregistrés en dix points de l'échantillon pour valider la reproductibilité des mesures.

### 3. Mesure d'angle de goutte

La mesure d'angle de goutte rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface. Une goutte de liquide est déposée à l'aide d'un capillaire sur le substrat plan étudié. La tangente du profil de cette goutte forme avec le plan du substrat un angle  $\theta$ , comme décrit sur la Figure A-10. La forme de la goutte à la surface dépend de trois paramètres : les tensions interfaciales solide-liquide  $\gamma_{SL}$ , solide-vapeur  $\gamma_{SV}$  et liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$  qui sont reliées par l'équation d'Young:

$$-\gamma_{SV} + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta) = 0$$

Ainsi la mesure de l'angle de goutte permet d'accéder à plusieurs informations :

- en utilisant l'eau comme liquide, les propriétés hydrophobes (grands angles, faibles énergies de surface) ou hydrophiles (petits angles, grandes énergies de surface) de la surface peuvent être caractérisées.
- l'utilisation de liquides de référence peut donner accès à l'énergie libre de surface à partir des modèles de type Good Van Oss ou Owens Wendt.
- une étude de l'hystérésis de l'angle de goutte lors du dépôt ou du retrait de la goutte donne des informations sur la rugosité ou la chimie de la surface.

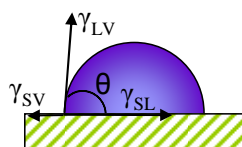


Figure A-10 : Schéma d'une goutte de liquide déposée sur un substrat plan.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes concentrés sur la comparaison des angles de goutte mesurés avec différents solvants comme schématisés sur la Figure A-11. Ainsi, une faible affinité surface/liquide est caractérisée par d'importants angles de goutte (classiquement  $> 90^\circ$ ) alors qu'une forte affinité, et donc une bonne mouillabilité, se traduit par de faibles angles de goutte.

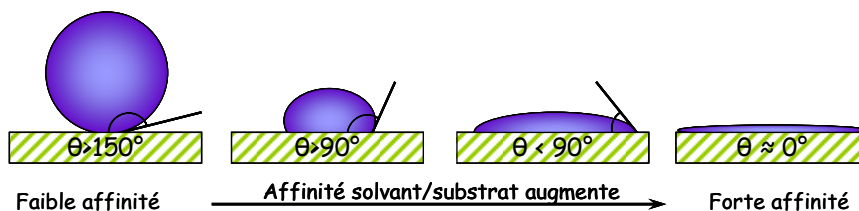


Figure A-11 : Schéma de principe de la mesure d'angle de goutte.

## 4. Mesure de viscosité: rhéomètre rotatif

La principale différence entre le viscosimètre et le rhéomètre est que le premier sert à mesurer une viscosité relative correspondant à un seul point de la courbe contrainte-vitesse de déformation du fluide. Il nécessite de ce fait d'être étalonné à partir de fluides de référence ce qui peut être suffisant pour les fluides newtonien mais pas pour les fluides plus complexes. Avec le rhéomètre, il est en revanche possible de suivre le comportement rhéologique du fluide en fonction de la sollicitation (taux de cisaillement) avec notamment la mesure de la viscosité absolue sur une gamme de vitesse de déformation. Il existe trois principaux comportements rhéologiques dont les rhéogrammes sont représentés Figure A-12. Le premier est le comportement newtonien, il correspond à une viscosité constante en fonction du taux de cisaillement. Le terme de viscosité absolue est alors employé puisqu'elle est constante à température et pression donnée. Un simple viscosimètre est alors suffisant pour étudier ce type de fluide. Il s'agit par exemple de l'eau, d'huiles minérales, etc. Les deux autres comportements ne sont plus linéaires, le terme de viscosité apparente est alors employé puisqu'une valeur de viscosité correspond à chaque type de sollicitation. L'utilisation d'un rhéomètre est alors très utile pour étudier le comportement de ces fluides. Le comportement rhéofluidifiant correspond à une diminution de la viscosité au cours du cisaillement. Il est de loin le plus fréquent et concerne les polymères à chaînes longues, les ciments, etc. Sous l'effet du cisaillement, les molécules ont tendance à s'aligner dans les mêmes plans pour faciliter le glissement relatif entre les couches. Il est aussi possible qu'une déstructuration du fluide ait lieu au cours du cisaillement (rupture des liaisons de Van der Waals, etc.). Le dernier comportement est le fluide rhéoépaississant. Il est beaucoup plus rare avec une viscosité qui augmente sous l'effet du cisaillement. C'est le cas par exemple de dispersions très concentrées. Cette modification de viscosité pourrait s'expliquer par un gonflement du liquide (particules moins imbriquées) sous l'effet du cisaillement.

Le rhéomètre permet d'étudier ces comportements non idéaux. Il est composé d'un élément mobile entraîné par un moteur (Figure A-13a). L'échantillon est déposé sur le plan du rhéomètre (appelé plan pelletier) qui permet de réguler la température du système (ici 25°C). Une cloche à solvant est utilisée pour éviter que l'échantillon ne s'assèche au cours de la mesure. Un mobile en rotation est alors appliqué sur l'échantillon, il peut être de géométrie cône-plan (Figure A-13b) ou plan-plan (Figure A-13c).

Au cours de cette étude, les mesures ont été faites en rotation, c'est-à-dire que la viscosité a été suivie en fonction d'un gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}$  croissant (de  $10^{-2}$  à  $1000 \text{ s}^{-1}$ ), à 25°C, avec un mobile de géométrie cône-plan.

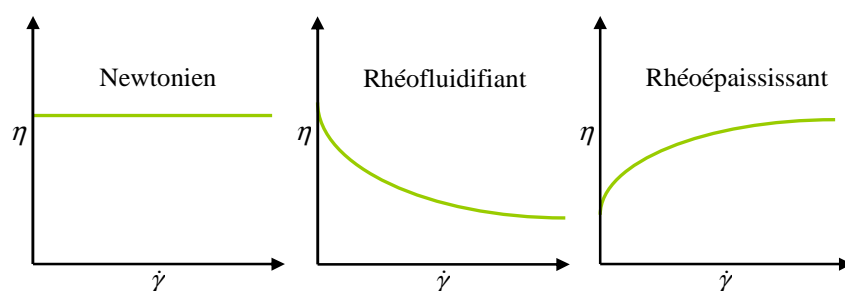
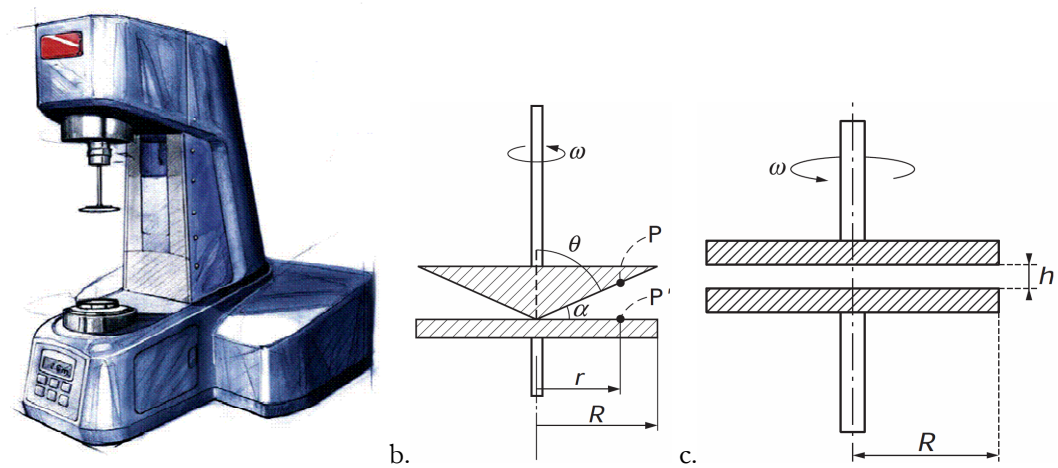


Figure A-12 : Principaux comportements observés en rhéologie.



a.  
Figure A-13 : Image d'un rhéomètre Anton-Paar MCR301 (a), principe du viscosimètre cône-plan (b) et plan-plan (c) [3].

## Bibliographie

- [1] BioPhyResearch, *Analyse ESCA*, <http://www.biophyresearch.com/pdf/esca.pdf>.
- [2] R. Baddour-Hadjean and J.-P. Pereira-Ramos, Raman Microspectrometry Applied to the Study of Electrode Materials for Lithium Batteries, *Chemical Reviews*, **110**(3) 1278-1319, (2010).
- [3] D. Dupuis, Mesure de la viscosité, *Techniques de l'Ingenieur*, **R 2 351**(2008).

## RÉSUMÉ

La miniaturisation des systèmes électroniques est aujourd'hui l'un des enjeux majeurs de la recherche et demande une importante évolution des sources d'énergie. Les micro-accumulateurs tout solide sont une réponse parfaitement adaptée à ce besoin. Leur capacité est toutefois actuellement limitée à 50-200  $\mu\text{Ah.cm}^{-2}$  du fait de la difficulté d'employer des couches de matériaux actifs d'épaisseur supérieure à 5  $\mu\text{m}$ . L'une des pistes pour augmenter la capacité spécifique des micro-accumulateurs est de déposer les différents matériaux sur un substrat texturé. Les techniques de dépôt sous vide classiques ne permettent pas de déposer des films conformes sur de telles surfaces, principalement à cause d'effets d'ombrage. L'objectif de ce travail de thèse a donc été de développer de nouvelles voies de dépôt pour la réalisation de micro-accumulateurs tout-solide 3D. Deux voies de dépôt chimique ont été explorées : la synthèse sol-gel et l'électrodépôt sous conditions hydrothermales. La synthèse sol-gel n'a pas permis d'aboutir à la réalisation de films denses et conformes. Cependant, elle s'est avérée très intéressante pour synthétiser des poudres de  $\text{LiCoO}_2$  rhomboédrique présentant d'importantes surfaces spécifiques, sans étape de broyage, à des températures de synthèse modérées (600-700°C). Le dépôt électrolytique en conditions hydrothermales s'est quant à lui révélé très prometteur tant pour sa vitesse de dépôt importante, jusqu'à 300  $\text{nm.mn}^{-1}$ , que pour sa température de synthèse basse, à partir de 125°C, sans nécessiter de recuit. Les films synthétisés présentent d'excellentes performances électrochimiques en électrolyte liquide et une conformité sur des substrats texturés supérieure à 97 %.

## MOTS-CLÉS

$\text{LiCoO}_2$ , films minces, micro-accumulateurs tout solide, architectures 3D, sol-gel, électrodépôt, accumulateurs au lithium.

---

## ABSTRACT

The miniaturization of electronic systems is today a main topic of research and requires an important evolution of energy sources. All solid state micro-batteries are a perfectly adapted solution for this need. However, their specific capacity is limited to 50-200  $\mu\text{Ah.cm}^{-2}$  due to the difficulty to use films of active materials thickness over than 5  $\mu\text{m}$ . One of the answers to enhance micro-batteries specific capacity is to deposit materials on textured substrate. Nevertheless, classical vacuum deposition techniques are not adapted to deposit conformal thin films on such surfaces because of shadow effects. The aim of this PhD-work was to develop new synthesis routes to realize 3D all solid state micro-batteries. Two chemical synthesis routes were studied: the sol-gel method and the electrodeposition under hydrothermal conditions. The sol-gel synthesis was not efficient to realize conformal and dense films. However, this technique was very effective to obtain rhombohedra  $\text{LiCoO}_2$  powders with high specific surface, without grinding step, at moderate temperature (600-700°C). The electrodeposition under hydrothermal conditions was very promising, both for its high deposition rate (up to 300  $\text{nm.mn}^{-1}$ ) and its low synthesis temperature (from 125°C) without any annealing. The synthesized films exhibited excellent electrochemical performances in liquid electrolyte and a conformity higher than 97 % on textured substrates.

## KEYWORDS

$\text{LiCoO}_2$ , thin films, all-solid state micro-batteries, 3D architectures, sol-gel, electrodeposition, lithium batteries.